



PCT/FR 2004 / 002528

REC'D 17 DEC 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE
PRIORITÉ**

**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.I. a) OU b)**

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/3

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

8 OCT 2003 Réservé à l'INPI REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS B LIEU 0311789 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 8 OCT. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET WEINSTEIN 56A rue du Faubourg Saint-Honoré 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 51828			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates, dispositif pour traiter un tel milieu liquide et applications.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SOCIETE COOPERATIVE AGRICOLE DES PERRINOTS	
Prénoms			
Forme juridique		Société coopérative agricole à capital variable	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	"Perrinots"	
	Code postal et ville	47200	MARMANDE
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/3

REMISE DES PIÈCES DATE 03 OCT 2003 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0311789 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		51828	
6 MANDATAIRE			
Nom		THINAT	
Prénom		Michel	
Cabinet ou Société		CABINET WEINSTEIN	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	56A rue du Faubourg Saint-Honoré	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 8 octobre 2003 Michel THINAT N° 92-1038		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> CABINET WEINSTEIN Conseils en Propriété Industrielle 56 A, rue du Faubourg Saint-Honoré 75008 PARIS </div>	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 3.../3..

8 OCT 2003 Réservé à l'INPI
REMISE DES PIÈCES
DATE **75 INPI PARIS B**
LIEU **0311789**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		51828	
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°	
		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°	
		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°	
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		MAGNES	
Prénoms		Pierre	
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Route de Mauremont	
	Code postal et ville	31290	VILLENouvelle
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		REYNES	
Prénoms		Michel	
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	9 rue des Prés	
	Code postal et ville	31780	CASTELGINEST
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Michel THINAT N° 92-1038		CABINET WEINSTEIN Conseils en Propriété Industrielle 56 A, rue du Fauvebourg Saint-Honoré 75008 PARIS	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

La présente invention concerne un procédé de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates.

5 L'invention concerne également un dispositif pour traiter un tel milieu liquide et les applications de ce procédé.

Les effluents liquides résultant du drainage des sols de cultures sont soumis à une réglementation visant à réduire la quantité de polluants contenus dans ces
10 effluents.

Parmi ces polluants, les nitrates sont plus particulièrement visés.

Dans le cadre des cultures de tomates hors sol sous serre par exemple, les effluents liquides provenant des
.....15.....~~eaux de drainage peuvent contenir une concentration en~~ nitrate allant jusqu'à 3 g/L pour un débit maximum de 31 m³/jour/hectare.

Or, le rejet de ces eaux est nuisible pour l'environnement, la concentration en nitrates maximum
20 acceptable pour l'environnement pouvant être estimée à 50 mg/L.

Un traitement biologique de ces effluents est possible mais présente deux inconvénients majeurs, à savoir la présence de composés organiques non facilement
25 biodégradables dans les effluents nécessitant un ajout significatif de méthanol ainsi que la présence de micro-organismes ce qui est peu souhaitable à proximité du lieu de culture.

Dans ce contexte, l'invention vise un procédé de
30 traitement d'un milieu liquide chargé en nitrates permettant de réduire la concentration en nitrates et n'entraînant pas la formation d'autres espèces polluantes pouvant nuire à l'environnement. L'invention réside également dans un dispositif permettant de traiter un
35 milieu liquide chargé en nitrates et dans les applications possibles du procédé de l'invention.

A cet effet, le procédé de l'invention comprend au moins une étape de mise en contact entre du zinc et le dit milieu liquide.

5 De préférence, le pH du dit milieu liquide pendant l'étape de mise en contact est inférieur à 6 et plus préférentiellement inférieur à 4.

Dans le procédé de l'invention, il est prévu que le pH du dit milieu liquide soit maintenu fixe par
10 ajustement régulier consistant à ajouter une quantité appropriée d'acide dans le milieu liquide.

De préférence, l'acide utilisé est de l'acide chlorhydrique.

Dans ce cas, l'ajustement de pH peut être effectué
15 au moins toutes les demi-heures pendant la durée du traitement.

De plus, la température du milieu liquide pendant l'étape de mise en contact peut être supérieure à 20°C mais peut également être approximativement de 20 °C.

20 Selon un premier aspect du procédé de l'invention, le zinc est sous forme de poudre.

Dans ce cas, la concentration massique en zinc est de préférence d'environ 40 g/L.

Avantageusement, le milieu liquide subit une
25 agitation d'une vitesse d'au moins 0,55 m/s.

Le procédé de l'invention permet de traiter un milieu liquide dont la concentration initiale en nitrates est supérieure à 50 mg/L.

Selon un second aspect du procédé de l'invention, le
30 zinc est sous forme de copeaux.

Dans ce cas, il est préférable que les copeaux de zinc soient dégraissés et rincés à l'eau distillée.

Dans ce cas également il est avantageux que la surface de contact du zinc avec le milieu liquide soit
35 d'au moins 0,0156 m²/L et plus avantageusement d'environ 0,25 m²/L.

Dans le procédé de l'invention, le milieu liquide peut être constitué par des eaux de drainage dans lesquelles la concentration en nitrates peut être supérieure à 1 g/L.

5 Avantageusement, le débit de circulation du milieu liquide au contact du zinc est supérieur à 0,005 m/s et de préférence d'environ 0,01 m/s.

Selon l'invention, le procédé peut comprendre en outre une étape d'électrolyse du milieu liquide.

10 Cette étape d'électrolyse peut consister à faire circuler le milieu liquide 68 dans au moins une cellule d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f dans laquelle un courant circule entre deux électrodes respectivement anodique 109a, 109b, 109c, 109d et
15 cathodique 108a, 108b, 108c.

De préférence, chaque électrode cathodique 108a, 108b, 108c est réalisée par compression de grains de charbons entre deux plaques métalliques perforées 116b, 116b' dans lesquels une plaque métallique perforée 117
20 est enfoncée en étant reliée au pôle négatif d'un générateur.

Très préférentiellement, l'électrode anodique 109a, 109b, 109c, 109d est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques métalliques perforées 118a, 118a', 118b, 118b' dans lesquels une plaque métallique perforée 119b, 119c est enfoncée en étant reliée au pôle positif d'un générateur.

En outre, il est préférable que le milieu liquide 68 circule dans au moins six cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f.
30

Avantageusement, le pH du milieu liquide est maintenu supérieur à 5 et de préférence égal à 10 pendant toute la durée de l'étape d'électrolyse.

Le potentiel appliqué entre les électrodes anodique
35 109a, 109b, 109c et cathodique 108a, 108b, 108c est de préférence d'environ 2 Volts pour un courant compris entre 1,5 et 1,8 Ampères par litre de solution traitée.

L'invention concerne également un dispositif de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates comprenant au moins une enceinte de réduction des nitrates 56 comportant une entrée de liquide 57, au moins une couche de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g, un moyen de circulation du dit milieu liquide 59 à travers la dite couche de zinc et une sortie du milieu liquide 58 de l'enceinte 56.

Avantageusement, l'enceinte de réduction des nitrates 56 est verticalement disposée et comporte au moins une couche de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g qui est transversalement disposée sur toute la largeur de l'enceinte 56 et qui est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées 71, 72, 86a, 86a', 86b, 86b', 86c, 86c', l'entrée de liquide 57 est disposée dans la partie inférieure de l'enceinte 56, la sortie de liquide 58 est disposée dans la partie supérieure de l'enceinte 56 et le dispositif comporte en outre une pompe à recirculation 59 permettant d'assurer la circulation et recirculation du liquide depuis l'entrée 57 jusqu'à la sortie 58 en traversant toutes les couches de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g.

De préférence, la hauteur de chaque couche de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g est inférieure à 10 cm.

En outre, l'enceinte 56 peut comporter un système d'agitation du liquide 75 permettant d'agiter le liquide circulant dans l'enceinte 56 au-dessus de chaque couche de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g en formant une zone d'agitation correspondante 78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1.

De préférence, la vitesse d'agitation du liquide dans chaque zone d'agitation 78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1 est environ de 0,85 m/s.

Avantageusement, au moins une zone d'agitation sur deux est reliée à un régulateur de pH.

Dans ce cas, le régulateur de pH peut comporter au moins une sonde 93a, 93b, 93c mesurant le pH dans la zone d'agitation correspondante 78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1, un boîtier de commande 94 et une pompe à circulation d'acide 95.

De préférence, le pH du milieu liquide est maintenu à une valeur inférieure à 6 par le régulateur de pH et très préférentiellement à une valeur comprise entre 2 et 3.

Aussi, la vitesse de circulation du liquide dans l'enceinte 56 est de préférence d'environ 0,01 m/s.

Enfin, l'enceinte 56 comporte avantageusement au moins trois couches de zinc 70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g.

Le dispositif de l'invention peut comprendre en outre une enceinte de réduction du zinc 106 dans lequel circule le liquide 68 en sortie de l'enceinte de réduction des nitrates 56.

Dans ce cas, l'enceinte de réduction du zinc 106 comprend au moins une cellule d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f.

Préférentiellement, chaque électrode cathodique 108a, 108b, 108c est réalisée par compression de grains de charbons entre deux plaques perforées 116b, 116b' et en ce qu'une plaque métallique 117 est enfoncée dans les grains de charbon et reliée au pôle négatif d'un générateur de courant.

Très préférentiellement, chaque électrode anodique 109a, 109b, 109c, 109d est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées 118a, 118a'; 118b, 118b' et en ce qu'une plaque métallique perforée 119b, 119c est enfoncée dans les copeaux de zinc et reliée au pôle positif d'un générateur de courant.

Aussi, l'enceinte de réduction du zinc 106 peut comprendre au moins trois cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f.

De préférence, l'enceinte de réduction du zinc 106
5 est verticalement disposée et les électrodes anodiques 109a, 109b, 109c, 109d et cathodiques 108a, 108b, 108c formant les cellules d'électrolyse correspondantes 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f sont transversalement
10 disposées sur toute la largeur de l'enceinte 106 de façon que tout le liquide circulant dans l'enceinte 106 traverse les cellules d'électrolyse, l'entrée du liquide 111, 115 est disposée dans la partie inférieure de l'enceinte 106, la sortie de liquide 115 est disposée dans la partie supérieure de l'enceinte 106 et le
15 dispositif de l'invention comporte en outre une pompe à recirculation 113 permettant d'assurer la circulation et recirculation du liquide depuis l'entrée 111, 115 jusqu'à la sortie 112 en traversant toutes les cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f.

20 L'enceinte 106 peut comprendre en outre un régulateur de pH maintenant le pH du milieu liquide circulant dans l'enceinte de réduction du zinc 106 à une valeur supérieure à 7.

Le procédé et le dispositif de l'invention peuvent
25 être utilisés pour traiter tout milieu liquide chargé en nitrates mais également pour traiter les eaux de drainage de cultures.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, avantages et caractéristiques de celle-ci apparaîtront
30 plus clairement à la lecture de la description qui suit et qui est faite au regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente l'évolution des concentrations en nitrates dans le milieu liquide en
35 fonction du temps de traitement lorsque de la poudre de zinc est utilisée;

- les figures 2b et 2a représentent l'évolution des concentrations en azote correspondant à un facteur près aux concentrations en nitrates et nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement avec et sans
5 ajustement du pH ;

- les figures 3a et 3b représentent l'évolution des concentrations en azote correspondant à un facteur près aux concentrations en nitrates et nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la
10 fréquence d'ajustement du pH ;

- les figures 4a et 4b montrent l'évolution des concentrations en azote correspondant à un facteur près aux concentrations en nitrates et nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la
15 température du milieu réactionnel ;

- la figure 5 représente l'évolution de $\text{Ln}[\text{NO}_2^-]$ en fonction du temps de traitement ;

- la figure 6 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la nature des
20 métaux utilisés ;

- la figure 7 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la vitesse
25 d'agitation du milieu liquide ;

- la figure 8 représente l'évolution de $\text{Ln } C/\text{Co}$ en nitrites en fonction du temps de traitement selon la vitesse d'agitation du milieu liquide ;

- la figure 9 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon le pH du milieu
30 liquide ;

- la figure 10 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la masse de poudre
35 de zinc utilisé ;

- la figure 11 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon que le zinc utilisé est sous forme de poudre ou de copeaux ;

5 - la figure 12 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement lorsque des copeaux de zinc sont utilisés et selon le pH du milieu liquide ;

10 - la figure 13 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement selon la concentration initiale en nitrites ;

15 - la figure 14 représente l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu liquide en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est initialement chargé en nitrates ;

- la figure 15 représente l'évolution de $\ln C/Co$ en nitrites en fonction du temps de traitement selon les masses et formes de zinc utilisés ;

20 - la figure 16 représente l'évolution du $\log d([NO_2]/dt)$ en fonction du $\log (Zn)$;

- la figure 17 représente l'évolution de $\ln d([NO_2]/dt)$ en fonction du $\ln (Zn)$ selon le pH du milieu liquide ;

25 - la figure 18 représente l'évolution de $\ln C/Co$ en nitrites en fonction du temps de traitement selon le pH du milieu liquide ;

30 - la figure 19 représente l'évolution du $\log d([NO_2]/dt)$ en fonction du $\log (H^+)$ selon le pH du milieu liquide ;

- la figure 20 représente l'évolution du $\log d([NO_2]/dt)$ en fonction du $\log (NO_2^-)$ selon le pH du milieu liquide ;

35 - la figure 21 représente l'évolution du $\log d([NO_2]/dt)$ en fonction du $\log (NO_2^-)$ selon le pH du milieu liquide ;

- la figure 22 représente l'évolution du $\log d([\text{NO}_2]/dt)$ en fonction du $\log (\text{NO}_2^-)$ à pH 4 ;

5 - la figure 23 représente l'évolution des concentrations en nitrates et en nitrites en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est constitué par les eaux de drainage ;

10 - les figures 24a et 24b représentent l'évolution des concentrations en nitrates et en nitrites en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est constitué par les eaux de drainage selon la température du milieu réactionnel et lorsque le pH est ajusté toutes les demi-heures ;

15 - les figures 25a et 25b représentent l'évolution des concentrations en nitrates et en nitrites en fonction du temps de traitement lorsque le milieu liquide est constitué par les eaux de drainage selon la température du milieu réactionnel lorsque le pH est ajusté tous les quart d'heures pendant la première heure de traitement puis toutes les demi-heures ;

20 - la figure 26 représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement selon le pH du milieu liquide ;

25 - la figure 27 est une représentation schématique du dispositif de l'invention selon un premier mode de réalisation ;

30 - la figure 28 représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement selon le pH et la masse de copeaux de zinc utilisés lorsque le milieu liquide est traité dans le dispositif de l'invention ;

35 - la figure 29 représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement selon le pH et la masse de copeaux de zinc utilisés lorsque le milieu liquide est traité dans le dispositif de l'invention ;

- la figure 30 représente l'évolution de $\ln C/\text{Co}$ en nitrites en fonction du temps de traitement lorsque le

milieu liquide est traité dans le dispositif de l'invention ;

5 - la figure 31 est une représentation schématique du dispositif de l'invention selon un second mode de réalisation ;

- la figure 32 est une représentation schématique du dispositif de l'invention selon un troisième mode de réalisation lorsqu'il comprend également un dispositif de réduction du zinc ;

10 - la figure 33 est un agrandissement de la partie cerclée notée XXXIII de la figure 32.

Les conditions expérimentales des résultats présentés sur les figures 1 à 4 correspondent à l'utilisation d'une solution aqueuse d'un volume de 250
15 ml contenant des nitrates dans laquelle 10 grammes de zinc sous forme de poudre sont ajoutés.

Le pH initial de la solution de nitrates est de 3,60, ce pH étant obtenu par ajout d'une quantité appropriée d'acide chlorhydrique dans la solution.

20 De plus, cette solution est soumise pendant toute la durée du traitement à une agitation continue réalisée par un agitateur magnétique.

En référence à la figure 1, la courbe 1 représentant l'évolution de la concentration en nitrates dans une solution maintenue à une température de 80°C, diminue depuis une concentration initiale en nitrates de 150 mg/L jusqu'à environ 15 mg/L au bout de 2 heures de traitement ce qui correspond à un taux de conversion de 90%.

30 Les résultats présentés sur la figure 1 montrent que les nitrates peuvent être réduits par le zinc en solution.

Les résultats d'une étude paramétrique permettant de mettre en évidence les paramètres influant sur l'élimination des nitrates par le zinc pour optimiser les
35 conditions de traitement sont présentés sur les figures 2 à 4.

A cet effet, les figures 2 à 4 présentent l'évolution des concentrations en azote correspondant à un facteur près aux concentrations respectives en nitrates et en nitrites sous forme d'histogrammes.

5 Plus précisément, les concentrations en nitrates sont obtenues en multipliant la concentration en azote par quatre et les concentrations en nitrites sont obtenues en multipliant la concentration en azote par trois.

10 A cet effet, les figures 2a et 2b présentent l'évolution des concentrations en azote lorsque la solution est maintenue à une température de 80°C et sur lesquels les barres noires 3a, 3b correspondent aux concentrations en nitrates et les barres grises 4a, 4b
15 correspondent aux concentrations en nitrites.

En référence à la figure 2a, il apparaît une faible réduction de la concentration en nitrates ainsi qu'une faible augmentation de la concentration en nitrites pour une durée de traitement de 2,25 heures. ,

20 Dans le cas de la figure 2b, le pH a été maintenu à une valeur inférieure à 6 par ajout d'acide chlorhydrique dans la solution pendant le traitement. Il apparaît une très nette différence d'efficacité en terme de réduction des nitrates entre les résultats présentés sur la figure
25 2a et ceux de la figure 2b puisque, dans ce dernier cas, la concentration en nitrates est inférieure à 200 mg/L au bout de 30 minutes de traitement et est nulle au bout d'une heure de traitement.

En référence à la figure 3a, l'efficacité de
30 traitement en terme de réduction des nitrates en solution est illustrée par les barres noires 5a lorsque le pH de la solution est maintenu à un pH inférieur à 6 par ajustement effectué une fois par heure pendant le traitement et pour une température du milieu réactionnel
35 de 20°C.

Au contraire, en référence à la figure 3b, lorsque cet ajustement de pH est effectué toutes les demi-heures

pendant le traitement la concentration de nitrates représentée par la barre noire est nulle au bout d'1 heure de traitement.

Il est ainsi possible d'obtenir une réduction totale des nitrates en un temps court en travaillant à la température ambiante si un ajustement de pH permettant de maintenir la solution à un pH inférieur à 6 est effectué régulièrement pendant le traitement au moins toutes les demi-heures.

Les figures 4a et 4b correspondent à l'évolution des concentrations en nitrates illustrées par les barres noires 7a,7b, et en nitrites illustrées par la barre grise 8a lorsque le pH de la solution est maintenu à une valeur inférieure à 6 pendant le traitement et pour des températures du milieu réactionnel différentes. Les résultats de la figure 4a correspondant à une température de la solution de 50°C et ceux de la figure 4b c à une température de la solution de 80°C.

Il apparaît que la vitesse de disparition des nitrates est supérieure à la température de 80°C à la vitesse de disparition des nitrates lorsque cette température est maintenue à 50°C.

En effet, au bout de 30 minutes de traitement, la concentration en nitrates est inférieure à 200 mg/L lorsque la température du milieu est de 80°C alors que pour une température de 50°C la concentration en nitrates est quasiment identique à la concentration initiale en nitrates d'environ 920 mg/L au bout d'une demi-heure de traitement.

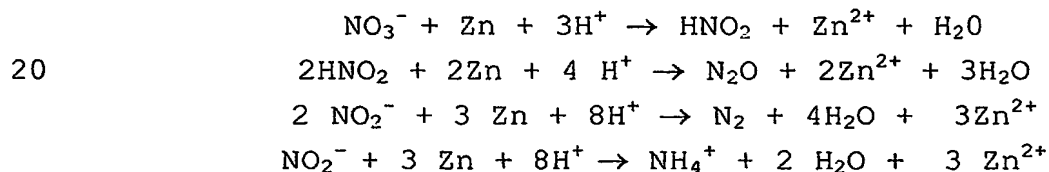
Les résultats présentés sur les figures 2, 3 et 4 mettent en évidence que l'ajustement du pH et plus généralement l'acidité du milieu réactionnel est un premier paramètre à prendre en considération dans le procédé de l'invention et que la température du milieu réactionnel est également un paramètre influant sur l'efficacité du traitement.

Ces résultats montrent également qu'il est possible d'obtenir une réduction satisfaisante des nitrates en solution à température ambiante à condition d'effectuer un ajustement de pH régulier.

5 Enfin, ces résultats montrent surtout que l'ajout de zinc dans un milieu liquide chargé en nitrates permet d'obtenir une élimination totale des nitrates pouvant être obtenue en moins d'1 heure de traitement à partir d'une concentration en nitrates de plus de 800 mg/L.

10 De plus, un dosage par absorption atomique a montré que dans les conditions décrites précédemment, la concentration en zinc dans la solution après traitement reste inférieure à 5 mg/L.

15 Il est possible de mettre en équation les réactions mises en jeu par le traitement et faisant intervenir les nitrates et le zinc, ce dernier intervenant comme réducteur, de la façon suivante :



25 Conformément aux résultats expérimentaux présentés sur les figures 1 à 4, la réaction d'oxydoréduction impliquant les nitrates et le zinc en milieu acide entraîne la formation d'acide nitreux et donc de nitrites en solution.

30 Les réactions précitées d'oxydoréduction sont consommatrices de protons, ce qui est conforme aux résultats précédemment décrits mettant en évidence la nécessité de maintenir un pH acide pour assurer, en un temps satisfaisant, la réduction totale des ions nitrates en solution.

35 Ainsi, deux étapes peuvent être considérées à savoir une première étape consistant à transformer les

nitrites en nitrates et la seconde consistant à transformer les nitrates en protoxyde d'azote.

Par conséquent, la réduction des nitrites par le zinc a été étudiée afin de comprendre et d'optimiser la réaction de réduction des nitrates dans sa totalité, d'autant plus que des tests préliminaires ont montré une différence importante entre les vitesses de réduction des nitrates et des nitrites, la vitesse de réduction des nitrates étant largement supérieure à celle des nitrites.

La méthode utilisée pour doser les nitrites en solution au cours du traitement est un dosage colorimétrique par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Cette méthode est normalisée et son principe réside dans la diazotation de l'amino-4-benzènesulfonamide par les nitrites en milieu acide et sa copulation avec le dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1, 2 éthane qui conduit à un complexe coloré pourpre pouvant être dosé par spectrophotométrie.

L'équilibre entre les nitrites et les nitrates peut évoluer rapidement, il est donc nécessaire de procéder au dosage des nitrites le plus tôt possible après le prélèvement en le conservant à 4°C.

En ce qui concerne le mode opératoire, les lectures s'effectuent à la longueur d'onde de 543 nm et les réactifs impliqués sont les suivants :

Acide orthophosphorique(d=1.70)	100ml
---------------------------------	-------

30 Réactifs de diazotation :

- Amino-4-benzènesulfonamide	40g
- Dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1, 2 éthane	2g
- Acide orthophosphorique	100ml
- Eau permutée	q.s.p 1000ml

35 Solution mère étalon d'azote nitreux (NO₂) à 300mg/L

- Nitrite de sodium	492.8mg
- Eau permutée	q.s.p 1000ml

Solution fille étalon d'azote nitreux (NO_2) à 1mg/l
- dilution 1/100 solution mère

- 5 La composition des fioles de volume 50 ml utilisées pour les courbes d'étalonnage est présentée dans le Tableau 1 suivant :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution fille étalon à 1mg/l (ml)	0	1	2.5	5	7.5	10	15
Eau permutée (ml)	50	49	47.5	45	42.5	40	35
[N- NO_2^-] (mg/l)	0	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3
[NO_2^-] (mg/l)	0	0.07	0.16	0.33	0.49	0.66	0.99

10

Tableau 1

Le matériel utilisé est le suivant :

- Spectrophotomètre Cary 50 bio, UV visible
- Pipette LABMATE de volume 1000-5000 μl pour la
- 15 régulation manuelle du pH et le prélèvement des échantillons
- pH-mètre Sartorius Professional Meter PP-15
- Agitateur en Téflon Eurostar digital IK (50-2000 trs/min)
- 20 - Balance sartorius LA 230S
- Régulateur de pH CONSORT R305

Les mesures de réduction des nitrites sont effectuées à partir d'une solution initiale titrée à 1 g/L de nitrites et sont réalisées à partir de nitrite de sodium.

5 La réduction est effectuée dans un réacteur batch, c'est à dire dans un bécher à température ambiante.

Le volume initial de la solution de nitrites est de 1 litre et le pH a été maintenu constant manuellement tout au long de la réaction par ajout régulier d'acide
10 chlorhydrique 2M.

L'agitation de la solution est réalisée avec un barreau aimanté en téflon et le zinc est ajouté dans la solution de nitrites sous forme de poudre.

Les échantillons d'un volume de 4 ml qui sont
15 prélevés à intervalles réguliers sont filtrés puis dilués par 1000 dans une fiole de 500 ml afin de respecter la gamme étalon ($[\text{NO}_2]$ de 0 à 1 mg/L).

50 ml sont alors prélevés de cette dernière solution obtenue et sont introduits dans un bécher de 50
20 ml auquel a été ajouté 1 ml de réactif précédemment décrit.

La figure 5 présente l'évolution linéaire, illustrée par la droite 9, du logarithme népérien de la concentration en nitrites en fonction du temps de
25 traitement exprimé en minutes, lorsque le pH de la solution est maintenu à 5 pour une masse de zinc de 10 g.

Il apparaît que la cinétique de réduction des nitrites à un ordre partiel de 1 par rapport aux nitrites, l'équation de la droite étant de $y = 0,4469 x +$
30 $7,5918$.

A partir de cette droite 9, il est possible de calculer K' dans l'équation suivante:

$$v \text{ (vitesse de réaction)} = k' [\text{NO}_2^-]$$

D'après les résultats illustrés sur la figure 5,
35 k' est égal à $-0,4469 \text{ min}^{-1}$.

La Figure 6 présente l'évolution de la concentration en nitrates exprimée en mg/L en fonction du

temps de traitement exprimé en minutes pour trois métaux de natures différentes qui sont ajoutés dans la solution de nitrites dans des proportions stoechiométriques.

La courbe 10 représente l'évolution de la concentration en nitrites lorsque 10 g de poudre de zinc sont ajoutées dans la solution de nitrites, la courbe 11 représente l'évolution de la concentration en nitrates lorsque 8,54 g de poudre de fer sont ajoutées à la solution de nitrites, et enfin la courbe 12 illustre l'évolution de la concentration en nitrites lorsque 4,13 g de poudre d'aluminium sont ajoutées dans la solution.

Dans le cas de l'aluminium, il n'apparaît aucune diminution de la concentration en nitrites au cours du traitement et dans le cas du fer, bien que la concentration en nitrites diminue, cette concentration reste très supérieure à celle obtenue lorsque l'on ajoute du zinc.

Ces résultats confirment la potentialité réductrice inattendue du zinc sur les nitrites puisque avec l'aluminium il semble qu'aucune réduction des nitrates n'apparaît au bout d'une heure de traitement malgré un potentiel standard de réduction plus fort que le zinc ($E^\circ(\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$) alors que pour le fer de potentiel standard intermédiaire ($E^\circ(\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$), il apparaît une faible réduction des nitrates bien inférieure à celle obtenue avec le zinc.

Les figures 7 et 8 représentent respectivement l'évolution de la concentration en nitrites et du logarithme népérien de C/Co en nitrites en fonction de la durée du traitement exprimée en minutes selon la vitesse d'agitation de la solution traitée.

La courbe 13 de la figure 7 correspond à une agitation de 0,55 m/s, la courbe 14 correspond à une agitation de 0,825 m/s et la courbe 15 correspond à une vitesse d'agitation de 1,1 m/s.

On constate que la vitesse d'agitation influe considérablement sur la cinétique de réduction et qu'une

vitesse minimum de 0,825 m/s est préférable pour ne pas limiter la vitesse de réaction.

En considérant que le procédé de réduction des nitrites comprend trois étapes, à savoir le transfert des nitrites vers la surface métallique, la réaction à la surface et le transfert des produits vers le volume du liquide, et que cette dernière étape peut être négligée si on considère que la totalité des nitrites est transformée en azote, le transfert des nitrites vers la surface active est un processus purement physique basé sur le gradient de concentration comme force motrice et l'équation de base est la suivante:

$$\frac{dC}{dt} = KA\Delta C$$

15

L'équation peut être facilement intégrée pour obtenir le résultat suivant:

$$\ln \frac{C}{C_0} = KAt$$

20

Le coefficient de transfert de masse - K va dépendre des conditions hydrodynamiques et donc notamment de la vitesse d'agitation du milieu liquide.

Les résultats présentés sur la figure 8 sont conformes aux résultats de la figure 7 mais exprimés de façon à mettre en évidence la variation du coefficient de transfert de masse puisque la droite 16 de la figure 8 correspondant à une vitesse d'agitation de 0,55 m/s a pour équation $y = -0,1309x + 0,8922$, la droite 17 correspondant à une vitesse d'agitation de 0,825 m/s a pour équation $y = -0,4826x + 0,8265$ et la courbe 18 correspondant à une vitesse d'agitation de 1,1 m/s a pour équation $y = 0,4554x + 0,5543$.

Il apparaît que les résultats obtenus pour une vitesse d'agitation de 0,825 m/s et de 1,1 m/s sont quasiment identiques.

5 Cela peut être expliqué par le fait que l'on vient de dépasser la vitesse minimale de mise en suspension totale qui peut être estimé approximativement à 0,84 m/s (0,85 m/s pour les particules ayant un diamètre de 70 microns), la vitesse minimale pour les particules de 500 microns pouvant être estimée à 12 m/s ce dont il résulte
10 que ces particules resteront dans le fond du bécher avec un certain mouvement.

Une fois la totalité de la surface de zinc disponible, il n'apparaît aucune évolution dans le comportement du système, c'est-à-dire entre les résultats
15 obtenus à 0,825 m/s et à 1,1 m/s, ce qui laisse imaginer que le paramètre clé est la surface du contact de zinc disponible et que, par conséquent, turbuliser l'écoulement à partir d'un certain seuil n'apporte rien en terme d'efficacité du procédé.

20 La figure 9 illustre l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement exprimé en minutes selon le pH de la solution.

Sur cette figure, la courbe 19 correspond à un pH égal à 11, la courbe 20 correspond à un pH = 8 et la
25 courbe 21 à un pH égal à 5.

Ces résultats confirment que la réduction des nitrites par le zinc est plus rapide à pH acide et permet d'obtenir un taux de conversion des nitrites de 100% pour des temps de réaction relativement courts, c'est-à-dire
30 de l'ordre de 16 minutes.

En revanche, lorsque le pH est supérieur à 6, la vitesse de réaction de réduction des nitrites est considérablement diminuée, ce ralentissement pouvant s'expliquer par la diminution du nombre de protons en
35 solution mais également par la formation d'un précipité d'hydroxyde de zinc qui se dépose sur la poudre de zinc et réduit considérablement la surface d'échange alors que

cette dernière est un paramètre important dans le procédé de l'invention.

La figure 10 présente à cet effet l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement exprimé en minutes pour différentes masses de poudre de zinc, et donc pour différentes surfaces d'échange, dans la solution de nitrites.

La courbe 22 correspond à une masse de zinc de 5g, et la courbe 23 correspond à une masse de zinc de 10g.

Il apparaît que plus la masse de zinc ajoutée en solution est élevée, plus le temps nécessaire à la réduction totale des nitrites diminue ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la surface de contact entre le zinc et la solution aqueuse de nitrites.

Il est intéressant industriellement de travailler avec des copeaux de zinc au lieu de la poudre de zinc, ce qui permet notamment d'éviter la présence de particules de zinc en suspension dans la solution à traiter.

Cependant, lors de l'utilisation de copeaux de zinc il est préférable que ces copeaux contiennent 5% d'impuretés et souillés par la graisse soit dégraissés et rincés à l'eau déminéralisée.

Les expériences menées avec les copeaux de zinc et dont les résultats sont présentés ci-après consistent à ajouter les copeaux de zinc dans un volume de 1,5 litres d'une solution de nitrites et de réaliser l'agitation de la solution de nitrites par un agitateur mécanique muni d'un mobile en Téflon.

La figure 11 illustre la comparaison entre l'évolution de la concentration en nitrites exprimée en mg/L en fonction du temps de traitement exprimé en minutes lorsque le zinc est utilisé sous forme de poudre et celle lorsque le zinc est utilisé sous forme de copeaux pour un pH maintenu constant à 5 pendant toute la durée de l'expérience dans la solution, la vitesse d'agitation de cette solution étant de 1,1 m/s.

La courbe 24 correspond à l'utilisation de copeaux de zinc pour une surface d'échange de $0,04 \text{ m}^2$ et la courbe 25 correspond à l'utilisation de poudre de zinc pour une surface d'échange de $4,14 \text{ m}^2$.

5 A partir de ces deux courbes, il apparaît que la réduction des nitrites est plus lente avec les copeaux de zinc ce qui peut s'expliquer par la diminution de la surface d'échange qui est environ 100 fois plus faible dans le cas des copeaux comparés au cas de la poudre.

10 Cependant, la diminution de la surface d'échange résultant de l'utilisation de copeaux de zinc peut être compensée par un abaissement du pH comme le montre les résultats présentés sur la figure 12.

15 Sur cette figure, qui représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement exprimé en minutes, la courbe 26 correspond à un pH de la solution maintenu à 5, la courbe 25 correspond à un pH de la solution maintenu à 4, la courbe 24 correspond à un pH de la solution maintenu à 3 et la
20 courbe 23 à un pH de la solution maintenu à 2.

Il résulte de ces résultats qu'en utilisant des copeaux de zinc avec une surface d'échange de $0,04 \text{ m}^2$ seulement par litre de solution et pour une vitesse d'agitation de $1,375 \text{ m/s}$, il est possible à pH 2
25 d'obtenir une réduction totale des ions nitrites dans une solution de concentration initiale en nitrites de 1 g/L en un temps de traitement de 80 minutes avec une consommation totale en acide chlorhydrique à 2M de 97 ml qui a permis de maintenir le pH à sa valeur initiale
30 pendant toute la durée du traitement.

L'augmentation de la vitesse de réaction avec la diminution du pH de la solution des nitrites est conforme aux résultats précédemment obtenus avec la poudre de zinc et une solution chargée en nitrates.

35 D'autre part, la vitesse de réduction des nitrites est quasiment identique quelle que soit la concentration initiale en nitrites comme le montrent les résultats

présentés sur la figure 13 qui représente l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du temps de traitement exprimé en minutes, sur laquelle la courbe 29 correspond à l'utilisation d'une solution de nitrites de concentration initiale en nitrites de plus de 2000 mg/L la courbe 28 à une concentration initiale en nitrites d'environ 1500 mg/L et la courbe 27 à une concentration initiale en nitrites de 1000 mg/L.

Les courbes 27 à 29 correspondent à des traitements effectués à un pH 2 ajusté pendant toute la durée du traitement, avec une masse de copeaux de 15,79 g correspondant à une surface d'échange de 0,04 m² par litre de solution et à une vitesse d'agitation de 1,375 m/s. D'après les résultats de la figure 13, quelle que soit la concentration initiale de nitrites, la réduction totale des nitrites en solution est obtenue en un temps de traitement approximativement identique de 60 minutes.

Des essais avec les copeaux de zinc ont également été menés à partir d'une solution chargée en nitrates de concentration initiale de 1 g/L et préparée à partir de nitrate de potassium.

La réduction est effectuée dans un réacteur batch dans lequel 15,79 grammes de copeaux de zinc sont ajoutés dans la solution de nitrate d'un volume de 1 litre.

Le pH est maintenu constant manuellement à une valeur de 2 pendant toute la durée du traitement par ajout régulier d'acide chlorhydrique 2M.

Le traitement est effectué à température ambiante et la figure 14 présente l'évolution de la concentration en nitrites dans la solution de nitrates en fonction du temps de traitement exprimé en minutes.

D'après les résultats de la figure 14, la concentration en nitrites pendant les 25 premières minutes de traitement augmente pour atteindre une concentration maximum d'environ 280 mg/L puis pour aboutir après 75 minutes de traitement, à une concentration réduite en nitrites de 0,5 mg/L.

Une mesure complémentaire de la concentration en nitrates après 75 minutes de traitement montre une concentration finale en nitrates de 0 mg/L.

5 Ces résultats confirment la réduction des nitrates et des nitrites par ajout de copeaux de zinc dans une solution de nitrates à température ambiante et à pH acide.

10 Les figures 15 à 22 illustrent des résultats expérimentaux permettant d'expliquer les phénomènes induits par la présence de zinc dans une solution de nitrates et pour mettre en évidence les paramètres impliqués dans les réactions de réduction.

15 En effet, la cinétique de réduction dépend directement des réactions à la surface du zinc mais également des phénomènes de transfert des ions nitrites vers le zinc.

20 Lorsque la vitesse de mise en suspension totale des particules de zinc, dans le cas de l'utilisation de poudre de zinc, est atteinte, le transfert des ions nitrites dans le liquide vers le zinc est limité par la diffusion. Le flux transféré s'écrit de la manière suivante:

$$25 \quad N = \frac{dC}{dT} = K \cdot S \cdot \Delta C \quad \Rightarrow \quad \int_{C_0}^C \frac{dC}{C - C_0} = \int_0^t K \cdot S \cdot dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = K \cdot S \cdot t$$

30 La figure 15 représente l'évolution de $\ln (C/C_0)$ en fonction du temps de traitement exprimé en secondes pour des masses et des formes de zinc différentes, à savoir poudre et copeaux, et donc des surfaces de contact différentes.

35 La droite 30 de la figure 15 correspond à l'utilisation de copeaux de zinc pour une surface de contact de $0,004 \text{ m}^2$, la droite 31 correspond à l'utilisation de poudre de zinc pour une surface de

contact de $2,07 \text{ m}^2$ et la droite 32 illustre les résultats obtenus avec de la poudre de zinc pour une surface de contact de $4,14 \text{ m}^2$.

La pente de chaque droite représente le produit $K \times S$ qui peut permettre de déterminer K à condition de pouvoir déterminer la surface.

Lorsque le zinc est utilisé sous forme de poudre, les calculs de surface sont approximatifs du fait que cette poudre est constituée d'un mélange de particules sphériques de diamètre compris entre 10 et 500 micromètres.

L'estimation de la surface est basée sur le diamètre médian donné par le granulomètre.

Pour les copeaux, l'estimation de la surface est faite à partir de mesures de surface et de pesée.

En considérant que l'on se trouve en régime d'agitation correcte, il est possible de faire une première estimation des coefficients de transfert de matière comme présenté sur le Tableau 2 suivant.

	Masse Zinc (g)	Surface d'échange (m^2)	$K.S$ (s^{-1})	K ($\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
Poudre	5	2,07	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1,208 \cdot 10^{-3}$
	10	4,14	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,691 \cdot 10^{-3}$
Copeaux	15.79	0,00395	$5 \cdot 10^{-6}$	$1.266 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2

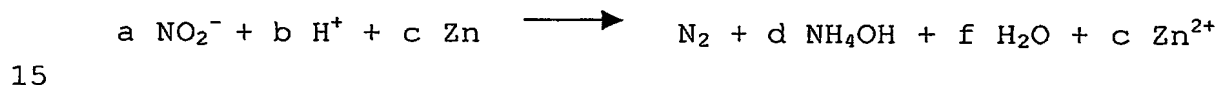
D'après ces résultats, le coefficient de transfert pour les copeaux est très proche de celui obtenu avec de la poudre ce qui implique que les conditions hydrodynamiques sont comparables et que l'on peut ainsi considérer que les effets observés ne sont uniquement dûs qu'à la cinétique chimique.

En ce qui concerne la réaction de réduction des nitrites à la surface du zinc, cette réaction est

hétérogène, irréversible et notamment caractérisée par un dégazage d'azote. Les ordres partiels par rapport à chaque constituant correspondent au coefficient stoechiométrique.

5 Il est donc nécessaire de déterminer les ordres partiels par rapport à chaque constituant et il suffit pour cela d'isoler chaque constituant conformément à la méthode d'isolement d'Ostwald qui consiste à mettre un large excès de tous les réactifs par rapport à chaque
10 constituant étudié.

La réaction de base tenant compte de toutes les interactions possibles peut être présentée de la façon suivante:



Dans cette équation il n'est pas tenu compte de la formation possible mais non démontrée de NOx.

La vitesse de réaction des nitrites peut être
20 exprimée de la façon suivante:

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k [\text{NO}_2^-]^a \text{Zn}^c [\text{H}^+]^b = k' [\text{NO}_2^-]^a \quad \text{avec } k' = k \text{Zn}^c [\text{H}^+]^b$$

En réalisant des expériences avec des
25 concentrations constantes pour les constituants autres que les nitrites, il est possible de déterminer l'ordre partiel par rapport aux nitrites.

En ce qui concerne l'étude pour le zinc, comme la réaction à la surface est hétérogène, la comparaison doit
30 être effectuée en utilisant un seul type de zinc et en considérant que la surface de zinc disponible est proportionnelle à la masse de zinc.

Les essais ont été réalisés avec de la poudre de zinc de concentration 5 g/L et 10 g/L pour deux pH
35 différents respectivement de 4 et de 5.

Les résultats sont présentés sur la figure 16 sur laquelle la droite 33 représente l'évolution du $\log d[\text{NO}_2]/dt$ en fonction du $\log (\text{Zn})$.

Ces résultats devraient montrer une légère
5 différence au niveau de l'ordonnée à l'origine mais des faibles concentrations en protons ont une incidence insignifiante.

L'ordre partiel avec les copeaux de zinc à pH 2 et pH 3 a également été étudié et les résultats sont
10 présentés sur la figure 17 sur laquelle comme pour la figure 16 le $\log d[\text{NO}_2]/dt$ est exprimé en fonction du $\log (\text{Zn})$ et sur laquelle la droite 34 correspond à un pH de 3 et la courbe 35 correspond à un pH de 4.

A partir de ces résultats représentant la vitesse
15 de réduction des nitrites en fonction du pH pour une même masse de zinc, on trouve $c=0,744$ et $k'=0,093$.

L'ordre partiel par rapport aux nitrites avec les copeaux de zinc varie légèrement selon le pH mais on
donne une moyenne de 0,749 ce qui est en accord avec le
20 résultat précédent. Bien entendu, on ne retrouve pas cette même constante pour les deux pH étudiés.

En ce qui concerne l'étude pour le pH, cette étude a été effectuée successivement avec de la poudre de zinc et des copeaux de zinc.

25 Les résultats sont représentés sur la figure 18 qui exprime l'évolution de $\ln (C/\text{Co})$ en nitrites en fonction du temps de traitement et sur laquelle la courbe 36 correspond à un pH de 5, la courbe 37 correspond à un pH de 4, la courbe 38 correspond à un pH de 3 et enfin la
30 courbe 39 correspond à un pH de 2.

Le calcul de l'équation de ces courbes montre que les corrélations $\ln(C/\text{Co}) = f(t)$ ne sont pas des droites et que par conséquent, à partir de cette première approximation et en utilisant la théorie de Van't Hoff,
35 la réaction ne peut pas avoir un ordre partiel de 1 par rapport aux protons.

De plus, il apparaît une différence flagrante de comportement du système entre un pH de 2 et un pH de 4 et 5 et ce, conformément à ce qui est représenté sur la figure 19 sur laquelle la courbe 40 représente la vitesse de réduction des nitrites en fonction du $\log [H^+]$ pour des pH de X et la courbe 41 correspond à des pH X.

La différence de comportement pour ces deux gammes de pH provient de mécanismes réactionnels différents et doit mener à des proportions différentes entre les produits de la réaction.

En fait, le système évolue progressivement d'un mécanisme vers un autre avec un changement important aux alentours d'un pH de 4.

En ce qui concerne l'étude pour les nitrites, des essais concernant l'ordre partiel pour les nitrites ont été menés en deux parties pour deux pH différents.

La figure 20 représente l'évolution du $\log d[NO_2]/dt$ en fonction du $\log [NO_2]$ pour 2 pH différents, à savoir un pH de 2 comme illustré par la courbe 42 et un pH de 3 comme illustré par la courbe 43.

A partir de cette évaluation de l'ordre partiel par rapport aux protons à pH bas, il apparaît qu'en augmentant le pH, l'ordre partiel par rapport aux nitrites diminue.

Dans le même temps, l'analyse du mécanisme réactionnel suggère la formation d'ammonium dont la concentration augmente avec la diminution du pH.

En effectuant des analyses pour l'azote Kjeldahl, cette supposition a été confirmée et les résultats réels sont légèrement inférieurs aux prévisions théoriques, c'est-à-dire d'approximativement de -15%.

Cette différence est probablement due à un stripping partiel d'ammoniaque entre le moment de la prise d'échantillon et le moment du dosage.

La figure 21 illustre les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que celles dont les résultats sont représentés en figure 20, mais sur

laquelle la courbe 44 correspond à un pH de 4 à un pH de 5.

Il apparaît d'après ces résultats que lorsque le pH est supérieur à 3,5-4, le changement de mécanisme se produit et l'ordre partiel pour les nitrates se rapproche de nouveau de celui obtenu à $\text{pH} = 2$, mais les conditions n'étant pas les mêmes, on ne retrouve pas le même mécanisme.

En outre, il a été décelé moins d'ammonium dans la solution traitée ce qui peut être attribué, d'une part au mécanisme réactionnel dans lequel une partie de l'ammonium est utilisé pour réduire les nitrites en utilisant le zinc comme catalyseur, et d'autre part au stripping de l'ammoniaque qui s'accélère avec le passage vers des pH neutres.

De plus, l'utilisation des copeaux de zinc change la donne puisque la faible surface de contact ne permet pas au zinc de jouer le double rôle de réducteur et de catalyseur.

La figure 22 sur laquelle la courbe 46 représente l'évolution de l'ordre partiel par rapport aux nitrites avec des copeaux de zinc à pH 4 met en évidence, de par la dispersion des points observés sur cette figure, le changement de priorité en fonction de la concentration des produits intermédiaires, à savoir NO_2^- et NH_4^+ .

Cette étude sur la cinétique chimique illustrée par les figures 15 à 22 montre que plus le pH est acide, plus la réduction est rapide mais que dans le même temps, on favorise fortement la formation d'ammonium et davantage d'acide est consommé.

La possibilité d'accélérer la réaction tout en diminuant la formation de ce produit réside dans l'utilisation d'une surface de contact plus importante lors de l'utilisation de copeaux de zinc.

Si cette étude sur l'ordre partiel met en évidence des paramètres clés dans la réaction de réduction, ces

tests sont tous effectués sur des solutions fabriquées à partir de nitrate et de nitrite de sodium.

C'est pourquoi, des tests de réduction des nitrites et des nitrates dans des eaux de drainage contenant une forte proportion de nitrates mais contenant également une multitude d'autres éléments chimiques sont effectués et les résultats de ces tests sont présentés ci-après.

Il convient en effet de vérifier si la réduction des nitrates par le zinc est assurée en présence d'autres composés minéraux susceptibles d'être également réduits tels que les sulfates, et les phosphates ou d'autres éléments pouvant limiter la réduction des nitrates et des nitrites par un dépôt à la surface du zinc.

Les eaux de drainage traitées présentent une concentration en nitrate de 1,99 g/L.

Ces eaux de drainage sont traitées par ajout de 10 g de poudre de zinc dans un volume de 250 ml d'eau de drainage à une température d'environ 20°C, sous agitation magnétique et à un pH initial de 3,6 obtenu par ajout d'acide chlorhydrique.

La figure 23 illustre les résultats obtenus en terme de concentration en nitrates présentée sous forme d'histogrammes dans lesquels les barres noires correspondent à la concentration en nitrates et les barres grises correspondent à la concentration en nitrites.

On constate que la réduction totale des nitrates et nitrites présents dans les eaux de drainage est atteinte après 3 heures de traitement.

Ce temps de réduction est quelque peu augmenté par rapport au temps de réduction des nitrates et nitrites dans une solution artificielle chargée en nitrates ce qui peut s'expliquer par la présence de composés perturbateurs présents dans les eaux de drainage.

Les figures 24a et 24b montrent l'influence de la température de traitement sur le temps de réduction des nitrates et des nitrites dans les eaux de drainage pour

un pH ajusté toutes les demi-heures et maintenu de cette façon à une valeur inférieure à 6 par ajout régulier d'acide chlorhydrique.

5 Sur les figures 24a et 24b, les concentrations en nitrates sont représentées par les barres noires respectives 48a, 48b et les concentrations en nitrites sont représentées par les barres grises respectives 49a, 49b.

10 La figure 24a correspond à une température du milieu réactionnel de 20°C et la figure 24b correspond à une température du milieu réactionnel 80°C.

Comme dans le cas d'une solution artificielle de nitrates, une élévation de la température du milieu réactionnel permet de diminuer le temps de réaction, ce
15 dernier ayant été réduit d'approximativement 3 heures en travaillant à 80°C par rapport aux résultats obtenus à 20°C.

Comme pour une solution artificielle de nitrates, l'ajustement régulier du pH du milieu réactionnel reste
20 un paramètre important permettant de diminuer le temps de réaction mais également d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

A cet effet, les figures 25a et 25b mettent en évidence l'importance de l'ajustement régulier du pH lors
25 de la réduction des nitrates et nitrites dans les eaux de drainage.

La figure 25a représente les résultats obtenus en terme de concentration en nitrates représentés par les barres noires 50a et en terme de concentration en
30 nitrites représentés par les barres grises 51a, lorsque la température du milieu réactionnel est de 20°C et que le pH est ajusté à une valeur inférieure à 6 tous les quart d'heure pendant la première heure de traitement puis toutes les demi-heures après la première heure de
35 traitement.

La figure 25b représente quant à elle l'évolution de la concentration en nitrates représentée par les

barres noires 50b et l'évolution de la concentration en nitrites représentée par les barres grises 51b lorsque la température du milieu réactionnel est de 80°C pour un ajustement de pH identique à celui correspondant aux conditions expérimentales de la figure 25a.

Une fois encore, on constate une amélioration de l'efficacité de traitement lorsque la température du milieu réactionnel augmente et on constate également, en comparant les résultats de la figure 25a avec ceux de la figure 24a et en comparant les résultats entre la figure 25b et la figure 25a, que plus le pH est ajusté régulièrement pendant le traitement, plus la réduction des nitrates et des nitrites est élevée.

Ces résultats sont tout à fait conformes avec ceux obtenus à partir d'une solution artificielle de nitrates.

La figure 26 montre l'évolution de la concentration en nitrites dans les eaux de drainage lorsque 15,79 g de copeaux de zinc sont ajoutés à une solution de 1 litre constituée d'eaux de drainage pour un pH maintenu constant manuellement par ajout régulier d'acide chlorhydrique 2M et pour une vitesse d'agitation de 1,37 m/s.

Les courbes 52, 53 et 54 de la figure 26 correspondent respectivement à un pH de la solution maintenu à 4,3 et 2 pendant toute la durée du traitement.

D'après ces résultats, il apparaît que les vitesses de formation et de réduction des nitrites en solution varient avec le pH et que lorsque le pH diminue ces vitesses augmentent.

Il apparaît également que la concentration maximum en nitrites au cours du traitement est inférieure lorsque le pH est maintenu à 2 par rapport à un pH maintenu à 3.

Ces résultats vont dans le même sens que les résultats obtenus avec la poudre de zinc puisque à pH 2, et comme représenté sur la figure 26, le rendement de conversion des nitrites est de 100% au bout de 75 minutes, et que de plus, la concentration en nitrates au

bout de 75 minutes de traitement qui a été mesurée est de 1,78 mg/L, cette dernière valeur respectant largement les normes de rejet en vigueur.

On attribue le ralentissement de la réaction de réduction des nitrates et des nitrites par rapport à la solution artificielle à la présence de sulfates et de phosphates qui participe dans les eaux de drainage aux réactions induites.

En référence à la figure 27, le dispositif de l'invention 55 selon un premier mode de réalisation comporte une première enceinte de traitement 56 en acier inoxydable d'un volume de 40 litres et d'un volume utile de 36 litres dont la partie inférieure comporte une entrée de liquide 57 et dont la partie supérieure comporte une sortie de liquide 58.

Une pompe à recirculation 59 permet d'assurer la circulation du liquide dans l'enceinte 56 à un débit d'environ 600 L/h depuis l'entrée de liquide 57 jusqu'à la sortie de liquide 58 depuis laquelle le liquide circule dans un premier conduit 66 jusqu'à une première vanne trois voies 65 qui permet, soit d'évacuer le liquide traité 68 contenu dans l'enceinte 56 en le faisant circuler dans un deuxième conduit 69, soit de faire circuler le liquide dans un troisième conduit 67 jusqu'à la pompe 59.

Depuis la pompe 59, le liquide circule alors dans un quatrième conduit 64 jusqu'à une deuxième vanne trois voies 60 puis dans un cinquième conduit 63 jusqu'à l'entrée de liquide 57.

Le remplissage de l'enceinte 56 en début de traitement s'effectue en faisant circuler le liquide à traiter 61 dans un sixième conduit 62 puis dans le cinquième conduit 63 via la deuxième vanne trois voies 60.

Dans la première enceinte de traitement 56, une couche de zinc 70 d'une hauteur d'environ 10 cm réalisée par compression de copeaux de zinc 70a entre deux plaques

perforées 71, 72, est disposée transversalement dans la partie basse de la première enceinte 56 sur toute la largeur de l'enceinte 56 de façon que tout le liquide circulant dans l'enceinte traverse la couche de zinc 70.

5 L'agitation du milieu liquide dans l'enceinte 56 est assurée par un agitateur 73 comportant une tige verticale 74 dont la rotation est assurée par un moteur 75 à laquelle cette tige 74 est reliée et deux mobiles d'agitation 76,77 solidaires de la tige verticale 74 et
10 respectivement disposées en dessous et au dessus de la couche de zinc 70 en définissant des première 78 et deuxième 79 zones d'agitation du liquide.

La vitesse d'agitation maximale de l'agitateur 73 dans le dispositif de l'invention selon le premier mode
15 de réalisation est de 0,84 m/s.

Le pH de la première zone d'agitation 78 est contrôlé par une sonde pH 80 traversant l'enceinte 56 au niveau de la zone 78 et est ajusté par un moyen d'ajustement du pH 81 permettant d'ajouter de l'acide
20 chlorhydrique à 35% en masse dans le liquide circulant dans l'enceinte 56.

Ainsi, le milieu liquide à traiter circule au moins une fois dans l'enceinte 56 en traversant la couche de copeaux de zinc 70a et en étant soumis à une agitation
25 permanente et à une régulation de pH.

La figure 28 illustre les résultats obtenus en terme de concentration en nitrites lorsqu'une solution de concentration initiale en nitrates est de 2 g/L est traité dans le dispositif 55 représenté en figure 27 avec
30 un débit de 1500 l/h assuré par la pompe 59.

La courbe 82 correspond à un traitement durant lequel le pH est maintenu à 2 et dans lequel 6000 g de copeaux de zinc sont utilisés pour réaliser la couche de zinc 70.

35 La courbe 83 correspond quant à elle à un traitement dans lequel le pH est maintenu à 3 et dans

lequel 5000 g de copeaux de zinc sont utilisés pour réaliser la couche de zinc 70.

On constate que la réduction totale des nitrites est obtenu à pH 2 pour une masse de zinc de 6000 g au
5 bout de 90 minutes de traitement.

Conformément à la courbe 83, en maintenant le pH de la solution à 3 avec une masse de zinc de 5000 g, le pic de nitrites formé présente un décalage d'environ 100 minutes par rapport au pic de nitrites de la courbe 82.

10 L'augmentation de la masse de zinc basée sur un rapport surface de zinc disponible/volume de liquide traité permettrait d'augmenter plus encore l'efficacité de traitement.

La figure 29 illustre l'évolution et la
15 concentration en nitrites dans les eaux de drainage de concentration initiale en nitrates de 1,99 g/L lorsque ces eaux de drainage circulent dans le dispositif de l'invention 55 représenté sur la figure 27 et pour un débit de circulation du liquide dans l'enceinte 56 de 360
20 l/h.

En référence à la figure 29, la courbe 84 correspond à un pH maintenu à 3 pour une masse de zinc de 6000 g, la courbe 85 correspond à un pH maintenu à 3 pour une masse de zinc de 758 g, la courbe 86 correspond à un
25 pH maintenu à 3 pour une masse de zinc de 1516 g, la courbe 87 correspond à un pH maintenu à 3 pour une masse de zinc de 378 g et enfin la courbe 88 correspond à un pH maintenu à 2 pour une masse de zinc de 6000 g.

Il apparaît, d'après ces courbes, que l'augmentation
30 de la masse de zinc et la diminution du pH permettent d'augmenter l'efficacité de traitement.

En effet, à un pH de 2 et pour une masse de zinc de 6000 g, comme illustré par la courbe 88, un traitement de 105 minutes permet d'obtenir des eaux de drainage de
35 concentration nulle en nitrites et de concentration en nitrates mesurée de 27 mg/L, soit sous le seuil de 50 mg/L.

Par conséquent, le dispositif de l'invention permet à partir d'eaux de drainage chargés à environ 2 g/L en nitrates de réduire la quasi-totalité des nitrates par obtention d'une concentration finale en nitrates de moins de 30 mg/L tout en éliminant totalement les nitrites formés au cours de la réaction de réduction des nitrates par le zinc.

Le tableau 3 présente la surface d'échange entre le zinc et la solution lorsque des copeaux de zinc sont utilisés et ce comparativement à l'utilisation de la poudre de zinc.

Type	Quantité	Surface totale (m ²)	Surface par litre (m ² /l)	KA
Poudre	10g	4,14	4,14	0,414
Copeaux de zinc	378g	0,624	0,0156	0,0037
	758g	1,248	0,0312	0,0075
	1516g	2,504	0,0626	0,015
	6000g	10	0,25	0,06

Tableau 3

La figure 30 représente l'évolution de Ln de (C/Co) en nitrites par rapport au temps de traitement exprimé en minutes et l'équation de la droite 88 obtenue de la Figure 9, qui est de $y = -0,0523 x - 1,3604$, permet de calculer le coefficient d'échange dans le dispositif de l'invention qui est de 0,006 kg/m²s.

La figure 31 représente le dispositif de l'invention selon un second mode de réalisation dans lequel le système d'entrée et de sortie du liquide de l'enceinte 56 ainsi que le système de recirculation du liquide dans l'enceinte 56 impliquant l'entrée de liquide 57, la sortie de liquide 58, les deux vannes trois voies 60, 65 et la pompe 59 sont identiques à ceux du dispositif de l'invention selon le premier mode de

réalisation représenté sur la figure 27 ainsi que le système de remplissage et de vidage de l'enceinte 56.

Le dispositif représenté en figure 31 comporte trois couches de zinc transversales 85a, 85b, 85c d'une hauteur inférieure à 10 cm régulièrement répartis sur toute la hauteur de l'enceinte 56 de façon que tout le liquide circulant dans l'enceinte 56, circule à travers les trois couches de zinc 85a, 85b, 85c qui sont réalisés par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées respectives 86a, 86a'; 86b, 86b'; 86c, 86c', chaque couche de copeaux de zinc 85a, 85b, 85c présentant une hauteur comprise entre 7 et 10 cm.

Comme pour le dispositif représenté sur la figure 27, l'agitation du milieu liquide est assurée par l'agitateur 73 constitué de la tige verticale 74 reliée au moteur 75 qui assure la rotation de la tige verticale et de trois mobiles d'agitation 90a, 90b, 90c solidaires de la tige verticale 74 et respectivement disposés dans les zones d'agitation 92a, 92b, 92c respectivement situées au-dessus de chaque couche de zinc 85a, 85b, 85c.

Au niveau de l'entrée de liquide 57, une sonde pH 91 est reliée à une pompe 92 pouvant injecter de l'acide chlorhydrique dans le conduit 63 qui débouche sur l'entrée de liquide 57 en faisant circuler l'acide à travers un conduit 93 et une vanne deux voies 931 commandée par un boîtier de commande non représenté relié à la sonde 91 et à la pompe 92.

Ainsi, si le pH est trop élevé dans la zone inférieure de l'enceinte 56, c'est-à-dire sous la première couche de zinc 85a, une quantité d'acide chlorhydrique appropriée est injectée dans l'enceinte 56 au niveau de l'entrée de liquide 57.

Dans chaque zone d'agitation 92a, 92b, 92c, une sonde pH respective 93a, 93b et 93c mesure le pH et est reliée à un boîtier 94 lui-même relié à une pompe d'injection d'acide chlorhydrique 95.

Si l'une ou les sondes 93a, 93b, 93c détectent une augmentation de pH, la pompe 95 commandée par le boîtier 94 envoie une quantité d'acide chlorhydrique appropriée à travers un conduit principal 96 et le conduit 97a, 97b et/ou 97c reliant le conduit 96 à la zone d'agitation 92a, 92b, 92c dans laquelle la sonde pH respective 93a, 93b, 93c a détecté une augmentation de pH.

Chaque conduit 97a, 97b, 97c comporte une vanne deux voies correspondante 94a, 94b, 94c commandée par le boîtier 94 et permettant à l'acide chlorydrique circulant dans le conduit 97a, 97b, 97c, d'être injecté dans la zone d'agitation correspondante 92a, 92b, 92c.

Enfin, un détecteur de nitrates 98 permet de mesurer à tout moment pendant le traitement la quantité de nitrates présents dans la zone supérieure de l'enceinte 56 du dispositif de l'invention.

En référence à la figure 32, la première enceinte de traitement 56 du dispositif de l'invention selon un troisième mode de réalisation comporte sept couches de zinc 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g réalisées de la même façon que les couches de zinc 85a, 85b, 85c du dispositif de l'invention représentés sur la figure 31.

Le dispositif représenté sur la figure 32 comporte sept mobiles d'agitation correspondants 100 a, 100 b, 100c, 100 d, 100 e, 100 f, 100 g, respectivement disposés dans chaque zone d'agitation 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1 située au-dessus de chaque couche de zinc correspondant 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g.

Le système d'ajustement du pH dans l'enceinte 56 est identique à celui représenté sur la Figure 30 à ceci près que les sondes pH 93a, 93b, 93c et les conduits d'alimentation en acide respectifs 97a, 97b, 97c sont disposés dans une zone d'agitation sur deux.

Le système d'ajustement du pH au niveau de la partie inférieure de l'enceinte 56 n'est pas représentée sur la figure 32 mais peut être présent et disposée de la même façon que sur le dispositif représenté en figure 30.

Comme pour les premier et second modes de réalisation de l'invention, la recirculation du liquide est assurée par la pompe 59 les premier 66, troisième 67, quatrième 64 et cinquième 63 conduits et l'entrée du liquide à
 5 traiter 61 dans l'enceinte 56 est assurée par le sixième conduit 62, la vanne trois voies 60 et le cinquième conduit 63.

Le dispositif représenté sur la figure 32 comporte une sortie de liquide 103 indépendante du système de
 10 recirculation du liquide qui débouche dans un conduit 105 à travers lequel le liquide traité 68 circule lorsqu'une vanne deux voies 104 disposée au niveau du conduit 105 est ouverte, la commande de la vanne deux voies 104 n'étant pas représentée sur la figure 32.

15 Le liquide traité 68 peut comporter une certaine quantité de zinc en solution provenant de la présence des copeaux de zinc dans l'enceinte 56 et de la circulation du liquide à travers les couches de zinc 99a à 99g.

Or, les procédés et dispositifs de l'invention ont
 20 pour but d'assainir un liquide chargé en nitrates sans le polluer par d'autres composants afin qu'il soit non nuisible pour l'environnement.

Ainsi, pour réduire la quantité de zinc en solution éventuellement présent dans la solution traitée 68, le
 25 dispositif de l'invention 55 selon un troisième mode de réalisation comporte en outre une deuxième enceinte de traitement 106 reliée à la première enceinte 56 par le conduit 105.

La deuxième enceinte de traitement 106 d'un volume de
 30 11 comporte trois électrodes cathodiques 108a, 108b, 108c et quatre électrodes anodiques 109a, 109b, 109c, 109d qui sont alternativement et transversalement disposées dans l'enceinte 106 sur toute la largeur de l'enceinte 106 en formant six cellules d'électrolyse respectives 110a,
 35 110b, 110c, 110d, 110e, 110f de même hauteur et régulièrement réparties sur toute la hauteur de l'enceinte 106.

Le liquide traité 68 dans la première enceinte 56 circule dans le conduit 105 et pénètre dans la partie inférieure de l'enceinte 107 en traversant une première entrée de liquide 111 puis circule dans l'enceinte 106 depuis la partie inférieure de l'enceinte 106 en traversant les six cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f jusqu'à la partie supérieure de l'enceinte 106 comportant une sortie de liquide 112.

La circulation du liquide à travers les cellules d'électrolyse de l'enceinte 107 est assurée par une pompe à recirculation 113.

Ainsi, le liquide sort de l'enceinte par la sortie 112 et circule dans un conduit 112a via une vanne trois voies 114, dans les conduits 114a et 113a puis pénètre de nouveau dans l'enceinte 107 par une deuxième entrée de liquide 115 disposée également dans la partie inférieure de l'enceinte 107.

Le liquide peut ainsi circuler plusieurs fois à travers la série de cellules électrolyse dans l'enceinte 107 et le débit de la pompe est d'environ 0,5 m/s.

Au niveau de la partie supérieure de l'enceinte 106, une sonde pH 120 est reliée à un boîtier 121 qui commande une pompe à injection 122 de soude qui, lorsque la sonde 120 détecte une baisse de pH, circule dans un conduit 122 débouchant dans la partie supérieure de l'enceinte 106.

En référence à la figure 33 qui est un agrandissement de la partie cerclée de la figure 32 et qui représente deux cellules d'électrolyse 110c, 110d, l'électrode cathodique 108b est réalisée par compression de grains de charbon entre deux plaques perforées 116b, 116b' dans lesquels une plaque métallique perforée 117 est enfoncée en étant reliée au pôle négatif d'un générateur de courant non représenté.

Les électrodes anodiques 109b, 109c sont réalisées par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées respectivement 118a, 118a'; 118b, 118b' et une plaque métallique perforée 119b, 119c est enfoncée dans

les copeaux de zinc en étant reliée au pôle positif du générateur de courant.

Les plaques perforées 118a, 118a'; 118b, 118b'; 116b, 116b' se présentent sous la forme de tamis permettant d'éviter que soit des grains de charbon, soit des copeaux de zinc ne se retrouve dans la solution.

Le générateur délivre une tension d'environ 2 Volts pour un courant compris entre 1,5 et 1,8 Ampères par litre de solution.

Bien entendu, la structure des électrodes anodiques et cathodiques décrites en référence à la figure 33 s'appliquent à toutes les électrodes représentées sur la figure 32.

Le tableau 4 représente les résultats en terme de réduction de la concentration de zinc dans l'enceinte 106 en fonction du pH de la solution circulant dans les cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f, de la concentration initiale en zinc dans le liquide 68 et de la géométrie de l'électrode anodique.

Essai n°	Co en zinc	pH	Géométrie de l'électrode anodique	Géométrie de l'électrode cathodique	C finale en zinc	Remarques
1	8g/L	4,5-5	plaque	volumique	-	Essai arrêté au bout de 90 min (forte odeur de Chlore)
2	8g/L	10-10,5	plaque	volumique	-	Une grande partie de Zn reste sous forme de dépôt au fond de l'enceinte
3	1g/L	10-10,5	plaque	volumique	-	Au bout de 5 heures il reste un dépôt de zinc au fond de l'enceinte

4	8g/L	4,5-5	volumique	volumique	3g/L	Modification de l'aspect des copeaux de zinc
5	8g/L	10-10,5	volumique	volumique	15mg/L	Durée de l'essai 4 heures - pas de dépôt de zinc au fond

Tableau 4

L'électrode cathodique utilisée dans les cinq essais correspond à celle décrite précédemment en référence aux figures 32 et 33.

En ce qui concerne la géométrie de l'électrode anodique, l'électrode anodique mentionnée comme 'plaque' dans le Tableau 4 consiste en une simple plaque de zinc perforée reliée au pôle + du générateur.

Pour les essais 4 et 5, l'électrode anodique utilisée et mentionnée comme 'volumique' correspond à celle décrite précédemment en référence aux figures 32 et 33.

L'essai n°1 a été arrêté au bout de 90 minutes à cause d'une forte odeur de chlore qui se dégageait de l'enceinte 106, l'essai n°2 n'a pas donné de résultat probant puisque du zinc est retrouvé sous forme de dépôt au fond de l'enceinte 106 et de la même façon pour l'essai n°3, au bout de 5 heures de traitement, un dépôt de zinc s'est constitué au fond de l'enceinte 106.

En revanche l'essai n°4 dans lequel la concentration initiale en zinc dans le liquide 68 est de 8 g/L a permis, à un pH compris entre 4,5 et 5 et en travaillant avec des électrodes anodiques et cathodiques volumiques, d'aboutir à une solution dans laquelle la concentration en zinc est de 3g/L. Il a été cependant remarqué au cours de cet essai une modification de l'aspect des copeaux de zinc constituant l'électrode anodique.

En ce qui concerne l'essai n°5, pour une concentration initiale en zinc de 8 g/L dans le liquide 68, un pH compris entre 10 et 10,5 et des électrodes anodiques et cathodiques conformes à celles décrites en

référence à la figure 33, la concentration finale en zinc est de 15 mg/L au bout de quatre heures.

Il apparaît qu'il est donc nécessaire de travailler avec des électrodes anodiques et cathodiques conformes à celles décrites en référence aux figures 32 et 33 et que le pH de la solution traversant les cellules d'électrolyse 110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 100f soit de préférence supérieur à 7.

Ainsi, le dispositif 55 de l'invention permet, dans la première enceinte 56, de réduire considérablement la quantité de nitrates présents dans les eaux de drainage et dans la deuxième enceinte 106, qui est en série avec la première enceinte 56, d'éliminer le zinc résiduel pouvant rester en solution dans la solution traitée 68, ce qui permet très avantageusement d'obtenir une solution de concentration en nitrates et en zinc tout à fait convenable pour être rejetée dans l'environnement.

Comme décrit précédemment, le procédé et le dispositif de l'invention permettent de réduire la concentration en nitrates à une valeur inférieure à 50 mg/L, cette valeur correspondant au seuil de potabilité fixé en France.

Naturellement, la concentration en nitrates obtenue par le procédé et le dispositif de l'invention étant bien inférieure à 50 mg/L, l'invention s'applique également à des seuils de potabilité fixés à une valeur inférieure à 50 mg/L.

Bien entendu, le dispositif de l'invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrit précédemment et en particulier le dispositif 55 peut comporter une multitude de couches de zinc, de préférence d'épaisseur limitée et de la même façon, le dispositif 106 peut comporter une multitude de cellules d'électrolyse.

Aussi, le volume de l'enceinte 106 peut être identique au volume de l'enceinte 56 ce qui permet avantageusement de vider intégralement le liquide contenu dans l'enceinte 56 dans l'enceinte 106.

De plus, selon les volumes des première 56 et deuxième 106 enceintes, l'homme du métier adaptera un débit optimum de circulation du liquide pour chacun de ces dispositifs.

- 5 Enfin, la deuxième enceinte de traitement 106, bien que présentée comme réduisant la quantité de zinc dans le liquide 68 préalablement traité dans l'enceinte 56 de réduction des nitrates, peut être utilisé indépendamment de l'enceinte 56 pour réduire ou éliminer, de façon
10 générale, le zinc contenu dans tout milieu liquide traité ou non préalablement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de mise en contact entre du zinc et le dit milieu liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH du dit milieu liquide pendant l'étape de mise en contact est inférieur à 6.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le pH du dit milieu liquide pendant l'étape de mise en contact est inférieur à 4.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le pH du dit milieu liquide est maintenu fixe par ajustement régulier consistant à ajouter une quantité appropriée d'acide dans le milieu liquide.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'acide est de l'acide chlorhydrique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'ajustement de pH est effectué au moins toutes les demi-heures pendant la durée du traitement.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du milieu liquide pendant l'étape de mise en contact est supérieure à 20°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la température du milieu liquide est approximativement de 20 °C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le zinc est sous forme de poudre.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la concentration massique en zinc est d'environ 40 g/L.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le milieu liquide subit une agitation d'une vitesse d'au moins 0,55 m/s.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration initiale en nitrates dans le milieu liquide est supérieure à 50 mg/L.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le zinc est sous forme de copeaux.

15 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les copeaux de zinc sont dégraissés et rincés à l'eau distillée.

20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la surface de contact du zinc avec le milieu liquide est d'au moins 0,0156 m²/L.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la surface de contact du zinc avec le milieu liquide est d'environ 0,25 m²/L.

25 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédente, caractérisé en ce que le milieu liquide est constitué par des eaux de drainage.

30 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la concentration en nitrates dans les eaux de drainage est supérieure à 1 g/L.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le débit de circulation du milieu liquide au contact du zinc est supérieur à 0,005 m/s.

35 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le débit de circulation du milieu liquide au contact du zinc est d'environ 0,01 m/s.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'électrolyse du milieu liquide.

5 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'étape d'électrolyse consiste à faire circuler le milieu liquide (68) dans au moins une cellule d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f) dans laquelle un courant circule entre deux électrodes
10 respectivement anodique (109a, 109b, 109c, 109d) et cathodique (108a, 108b, 108c).

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que chaque électrode cathodique (108a, 108b, 108c) est réalisée par compression de grains de charbons entre
15 deux plaques métalliques perforées (116b, 116b') dans lesquels une plaque métallique perforée (117) est enfoncée en étant reliée au pôle négatif d'un générateur.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que
20 l'électrode anodique (109a, 109b, 109c, 109d) est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques métalliques perforées (118a, 118a', 118b, 118b') dans lesquels une plaque métallique perforée (119b, 119c) est enfoncée en étant reliée au pôle positif d'un
25 générateur.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que le milieu liquide (68) circule dans au moins six cellules d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f).

30 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, caractérisé en ce que le pH du milieu liquide est maintenu supérieur à 5 et de préférence égal à 10 pendant toute la durée de l'étape d'électrolyse.

35 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, caractérisé en ce que le potentiel appliqué entre les électrodes anodique (109a,

109b, 109c) et cathodique (108a, 108b, 108c) est d'environ 2 Volts pour un courant compris entre 1,5 et 1,8 Ampères par litre de solution traitée.

28. Dispositif de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une enceinte de réduction des nitrates (56) comportant une entrée de liquide (57), au moins une couche de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g), un moyen de circulation du dit milieu liquide (59) à travers la dite couche de zinc et une sortie du milieu liquide (58) de l'enceinte (56).

29. Dispositif selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'enceinte de réduction des nitrates (56) est verticalement disposée et comporte au moins une couche de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g) qui est transversalement disposée sur toute la largeur de l'enceinte 56 et qui est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées (71, 72, 86a, 86a', 86b, 86b', 86c, 86c'), en ce que l'entrée de liquide (57) est disposée dans la partie inférieure de l'enceinte (56), en ce que la sortie de liquide (58) est disposée dans la partie supérieure de l'enceinte (56) et en ce que la dispositif comporte en outre une pompe à recirculation (59) permettant d'assurer la circulation et recirculation du liquide depuis l'entrée (57) jusqu'à la sortie (58) en traversant toutes les couches de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g).

30. Dispositif selon l'une des revendications 28 ou 29, caractérisé en ce que la hauteur de chaque couche de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g) est inférieure à 10 cm.

31. Dispositif selon l'une quelconque des revendication 28 à 30, caractérisé en ce que l'enceinte (56) comporte un système d'agitation du liquide (75) permettant d'agiter le liquide circulant dans l'enceinte (56) au dessus de chaque couche de zinc (70, 85a, 85b,

85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g) en formant une zone d'agitation correspondante (78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1).

5 32. Dispositif selon la revendication 31, caractérisé en ce que la vitesse d'agitation du liquide dans chaque zone d'agitation (78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1) est environ de 0,85 m/s.

10 33. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 31 ou 32, caractérisé en ce qu'au moins une zone d'agitation sur deux est reliée à un régulateur de pH.

15 34. Dispositif selon la revendication 33, caractérisé en ce que le régulateur de pH comporte au moins une sonde (93a, 93b, 93c) mesurant le pH dans la zone d'agitation correspondante (78, 92a, 92b, 92c, 99a1, 99b1, 99c1, 99d1, 99e1, 99f1, 99g1), un boîtier de commande (94) et une pompe à circulation d'acide (95).

20 35. Dispositif selon l'une quelconque de revendications 33 et 34, caractérisé en ce que le pH du milieu liquide est maintenu à une valeur inférieure à 6 par le régulateur de pH.

25 36. Dispositif selon la revendication 35, caractérisé en ce que le régulateur pH maintient le pH dans la zone d'agitation correspondante entre 2 et 3.

37. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 28 à 36, caractérisé en ce que la vitesse de circulation du liquide dans l'enceinte (56) est d'environ 0,01 m/s.

30 38. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 29 à 37, caractérisé en ce que l'enceinte (56) comporte au moins trois couches de zinc (70, 85a, 85b, 85c, 99a, 99b, 99c, 99d, 99e, 99f, 99g).

35 39. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 28 à 38, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une enceinte de réduction du zinc (106) dans

lequel circule le liquide (68) en sortie de l'enceinte de réduction des nitrates (56).

40. Dispositif selon la revendication 39, caractérisé en ce que l'enceinte de réduction du zinc (106) comprend au moins une cellule d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f).

41. Dispositif selon la revendication 40, caractérisé en ce que chaque électrode cathodique (108a, 108b, 108c) est réalisée par compression de grains de charbons entre deux plaques perforées (116b, 116b') et en ce qu'une plaque métallique (117) est enfoncée dans les grains de charbon et reliée au pôle négatif d'un générateur de courant.

42. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 40 ou 41, caractérisé en ce que chaque électrode anodique (109a, 109b, 109c, 109d) est réalisée par compression de copeaux de zinc entre deux plaques perforées (118a, 118a'; 118b, 118b') et en ce qu'une plaque métallique perforée (119b, 119c) est enfoncée dans les copeaux de zinc et reliée au pôle positif d'un générateur de courant.

43. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 40 à 42, caractérisé en ce que l'enceinte de réduction du zinc (106) comprend au moins trois cellules d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f).

44. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 41 à 43, caractérisé en ce que l'enceinte de réduction du zinc (106) est verticale et les électrodes anodiques (109a, 109b, 109c, 109d) et cathodiques (108a, 108b, 108c) formant les cellules d'électrolyse correspondantes (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f) sont transversalement disposées sur toute la largeur de l'enceinte (106) de façon que tout le liquide circulant dans l'enceinte (106) traverse les cellules d'électrolyse, en ce que l'entrée du liquide (111, 115) est disposée dans la partie inférieure de l'enceinte

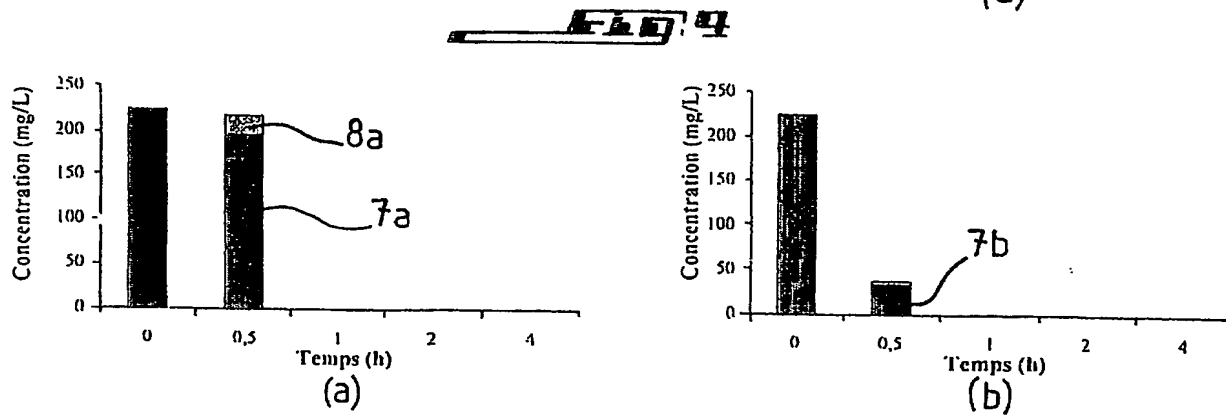
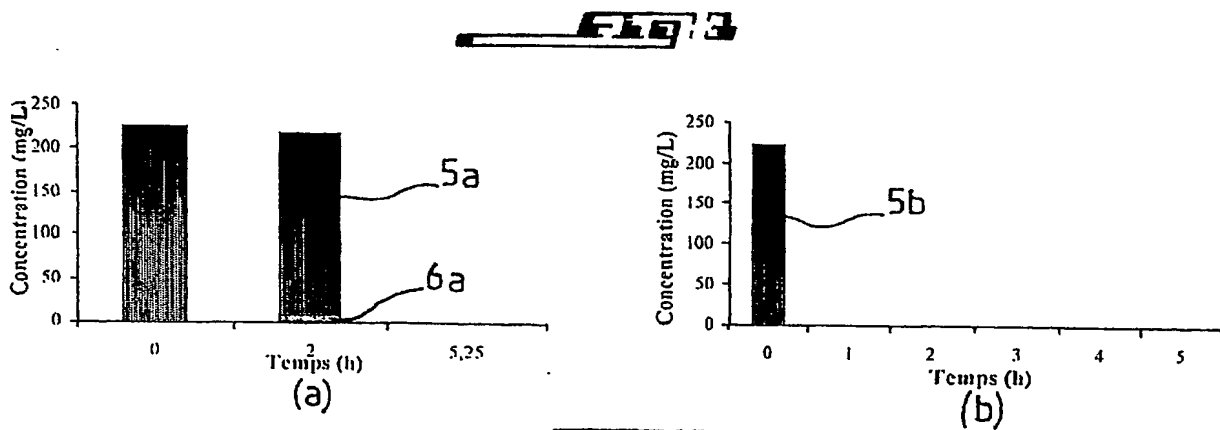
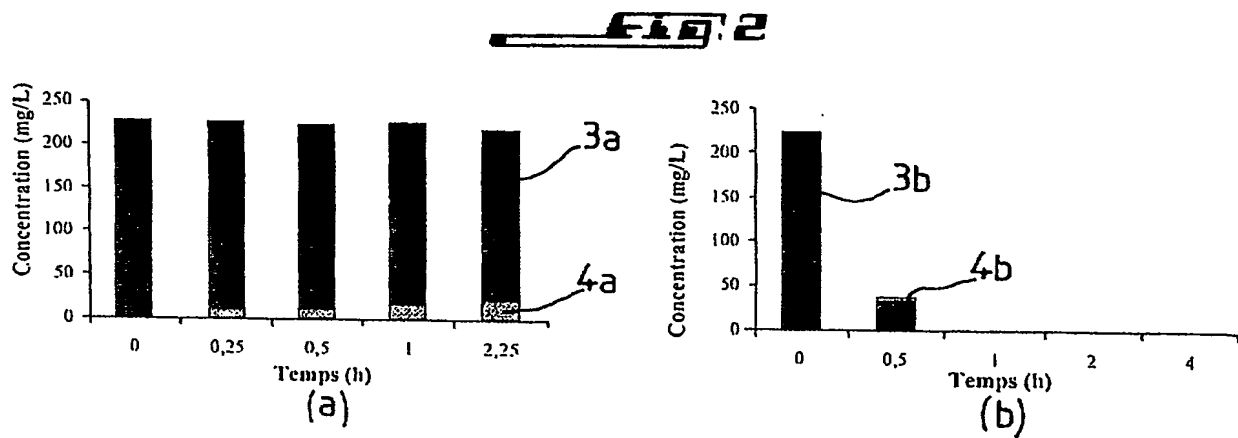
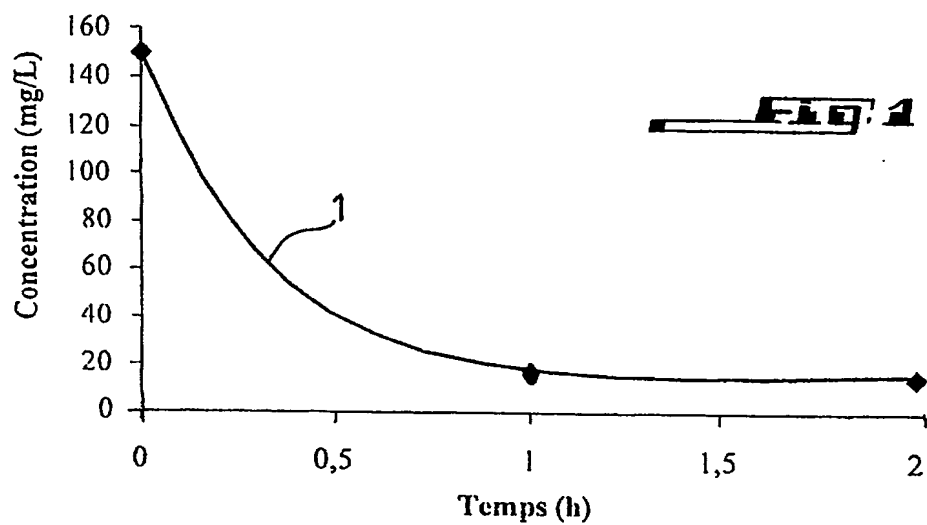
(106), en ce que la sortie de liquide (112) est disposée dans la partie supérieure de l'enceinte (106) et en ce que le dispositif de l'invention comporte en outre une pompe à recirculation (113) permettant d'assurer la
5 circulation et recirculation du liquide depuis l'entrée (111,115) jusqu'à la sortie (112) en traversant toutes les cellules d'électrolyse (110a, 110b, 110c, 110d, 110e, 110f).

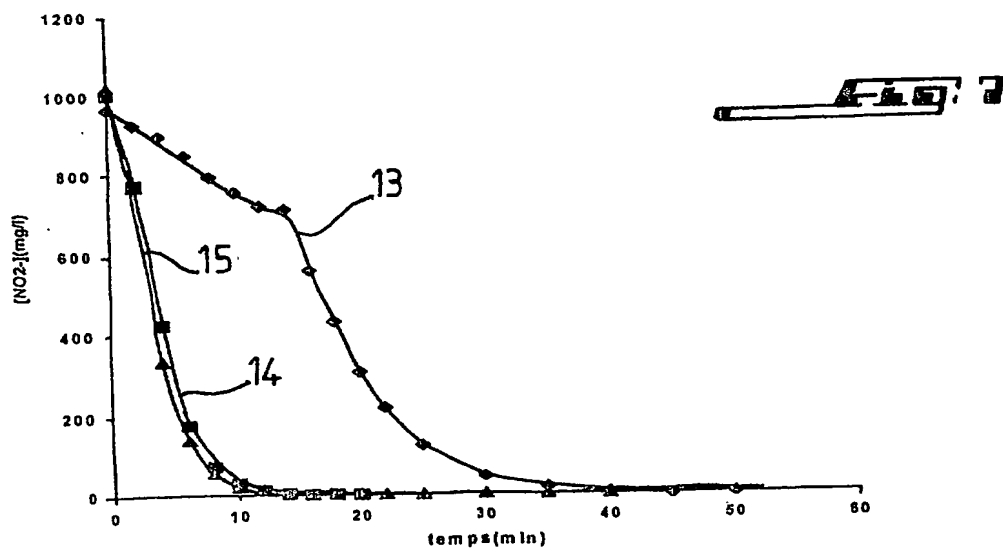
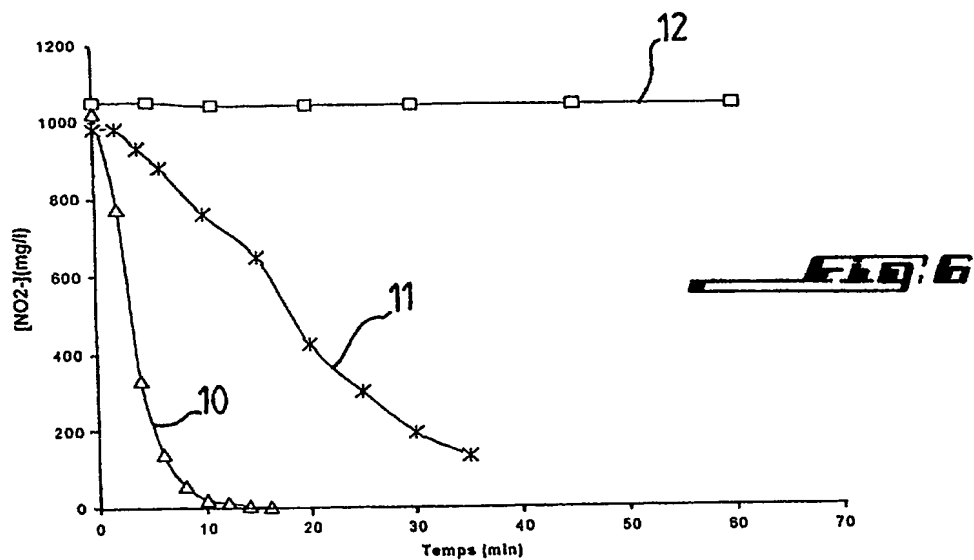
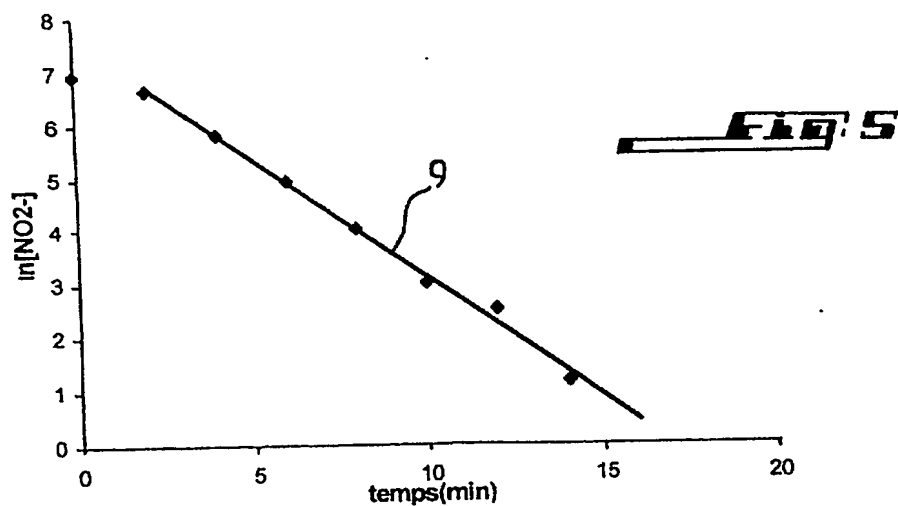
45. Dispositif selon l'une quelconque des
10 revendications 39 à 44, caractérisé en ce qu'il comprend un régulateur de pH maintenant le pH du milieu liquide circulant dans l'enceinte de réduction du zinc (106) à un pH supérieur à 7.

46. Utilisation du procédé selon l'une quelconque
15 des revendications 1 à 27 et du dispositif selon l'une quelconque des revendications 28 à 45 pour traiter tout milieu liquide chargé en nitrates.

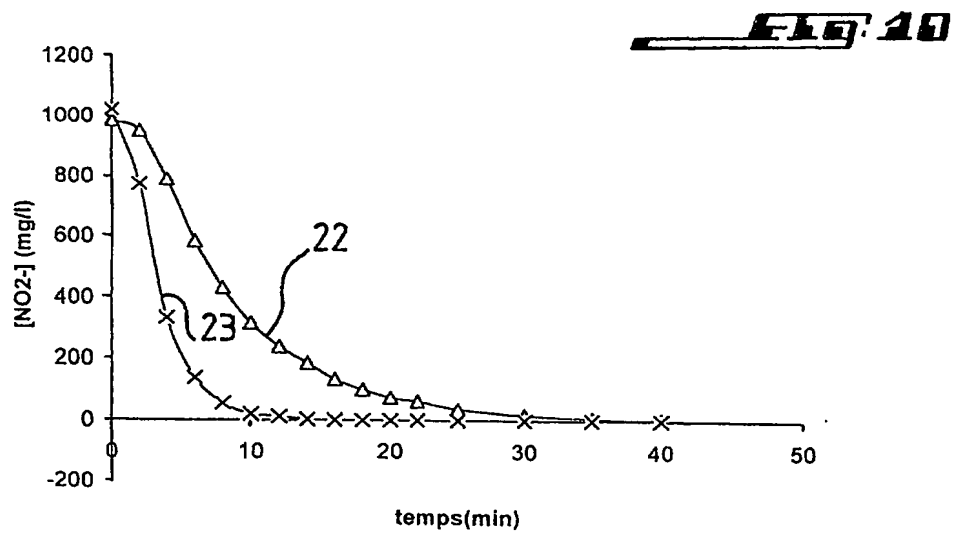
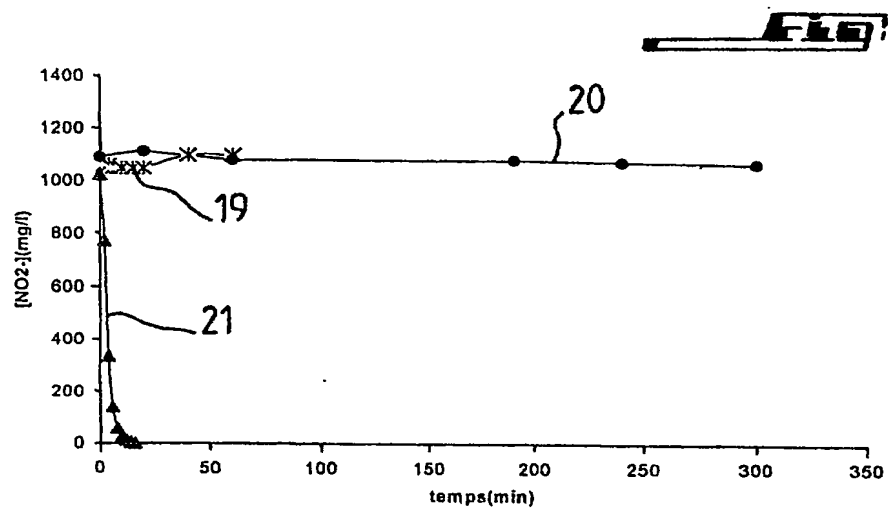
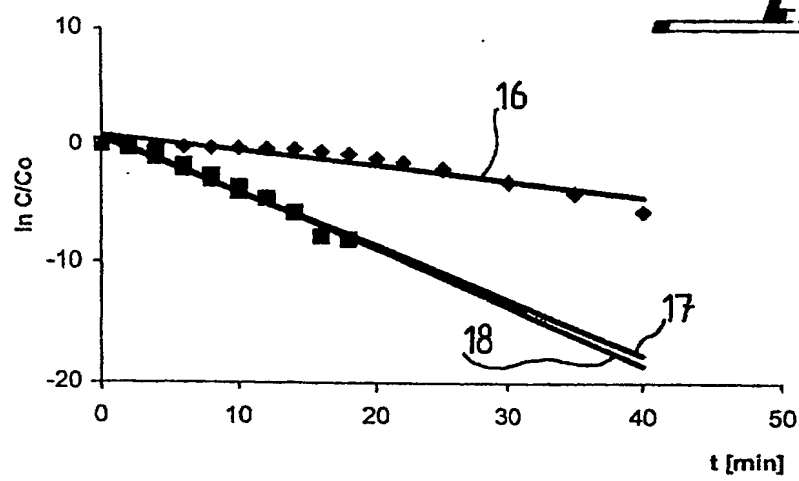
47. Utilisation selon la revendication 48, dans
20 laquelle le milieu liquide est constitué par des eaux de drainage de cultures.

1er dépôt
1/14

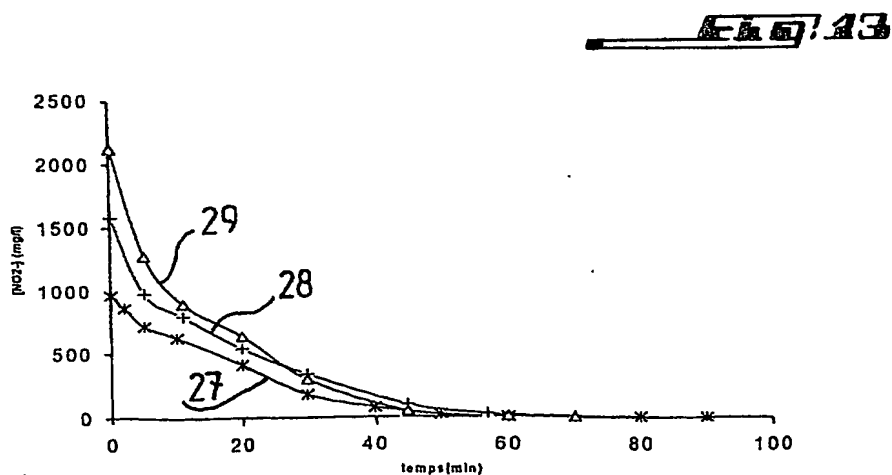
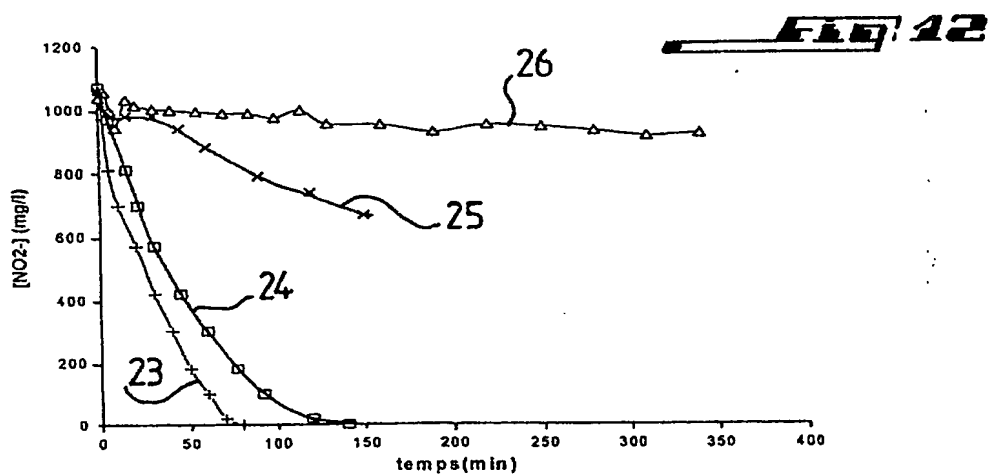
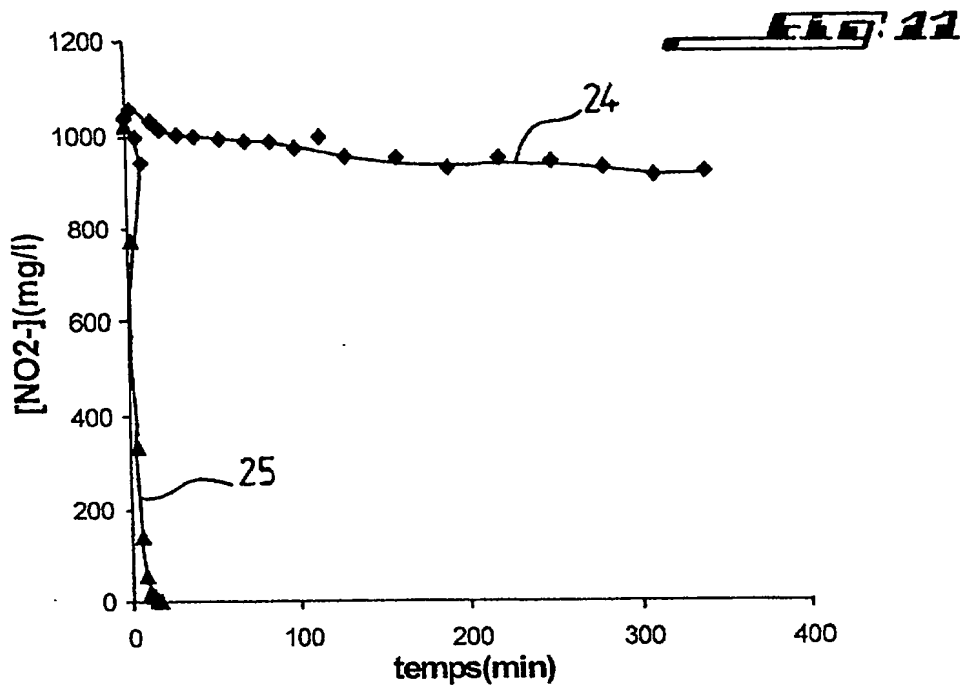




3/14



4/14



$[\text{NO}_2](\text{mg/l})/10$

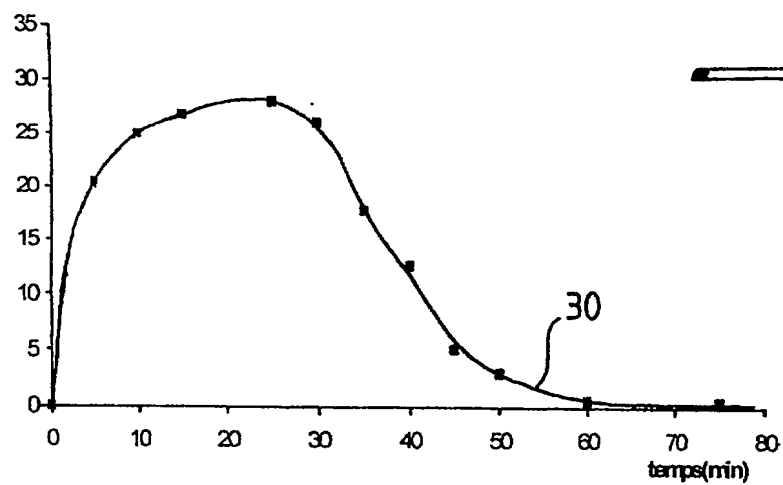


Fig. 14

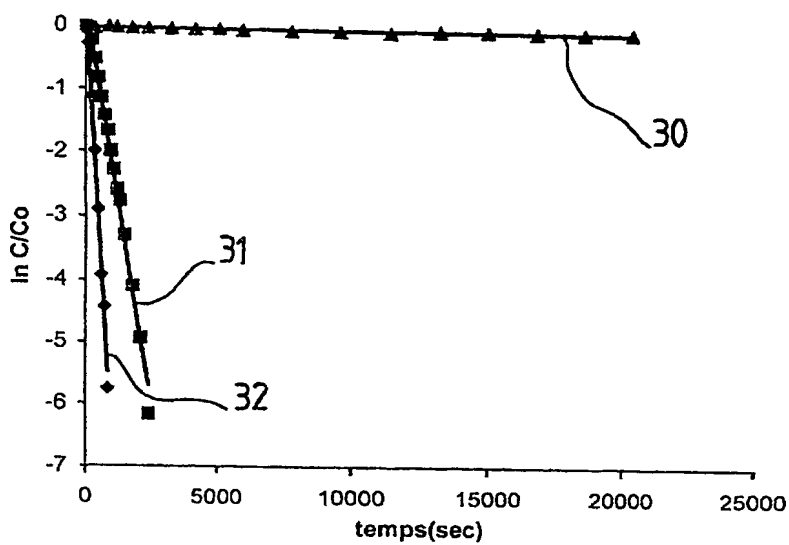


Fig. 15

$\lg d[\text{NO}_2]/dt$

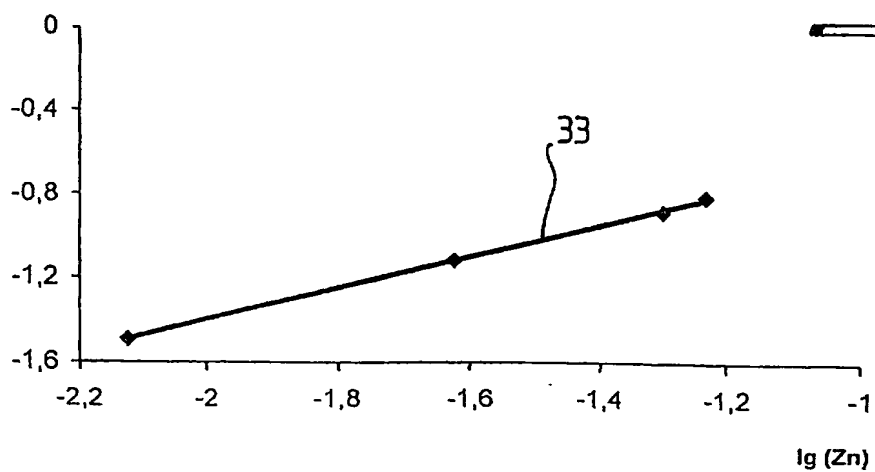


Fig. 16

Fig. 17

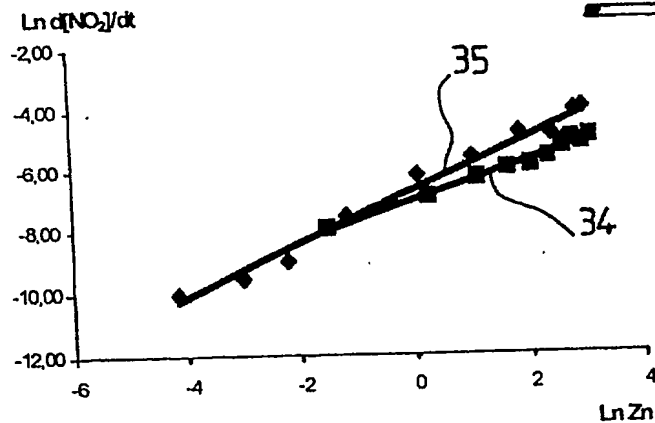


Fig. 18

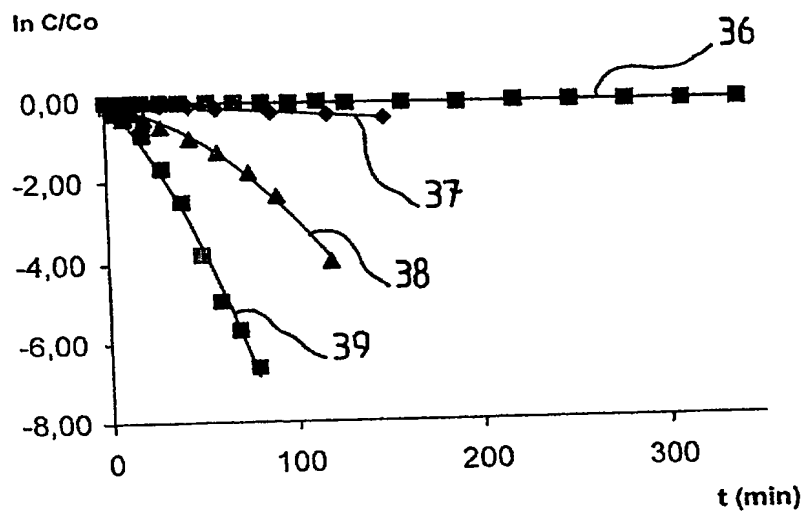
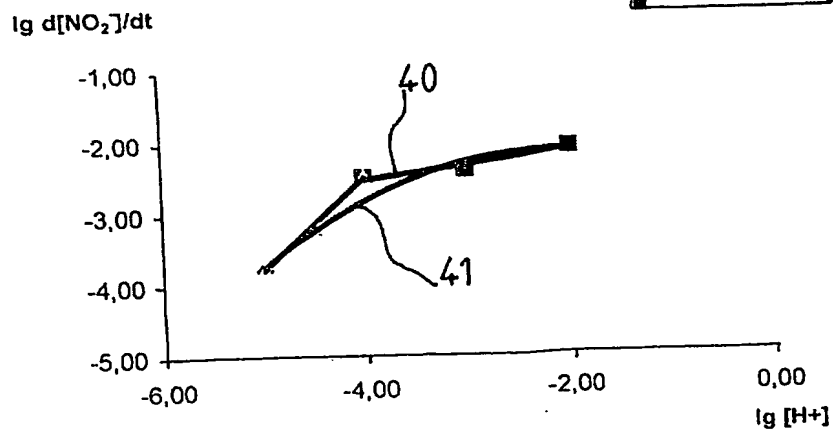


Fig. 19



7/14

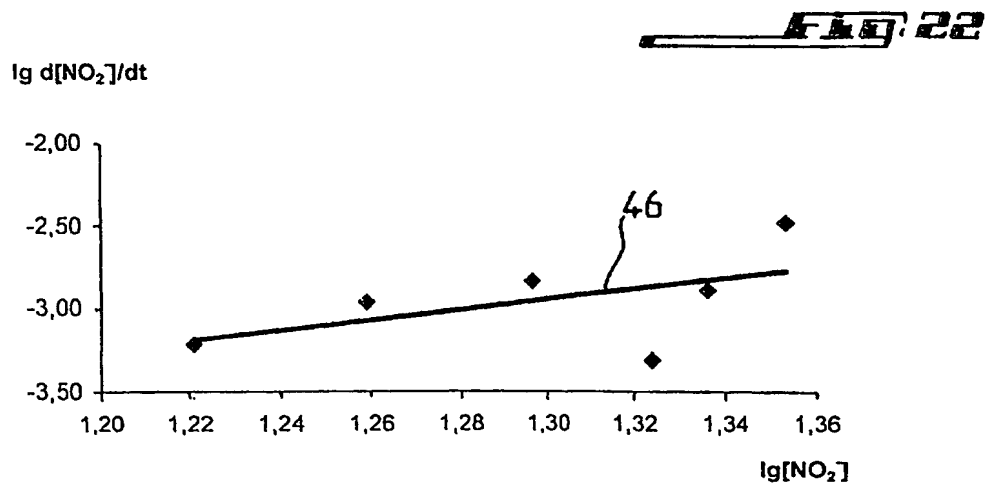
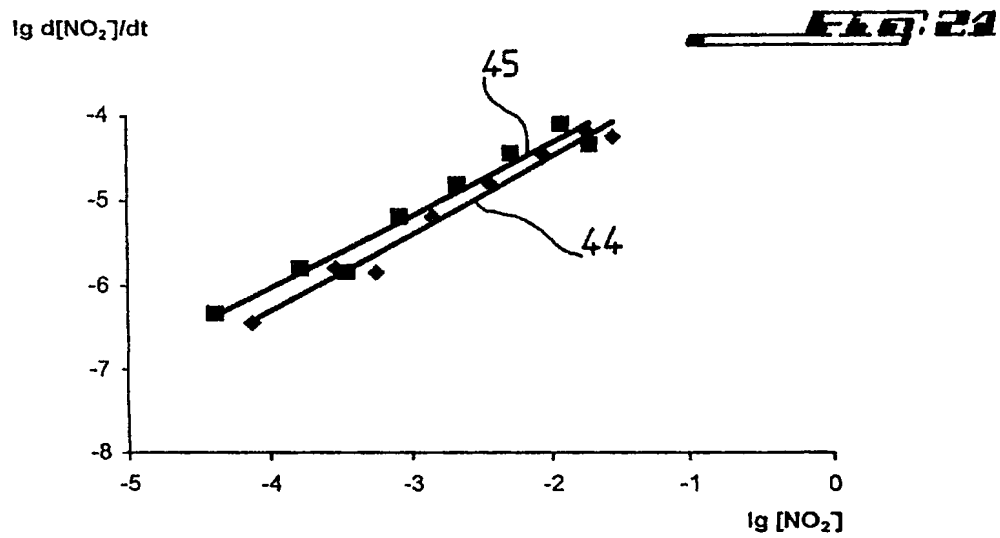
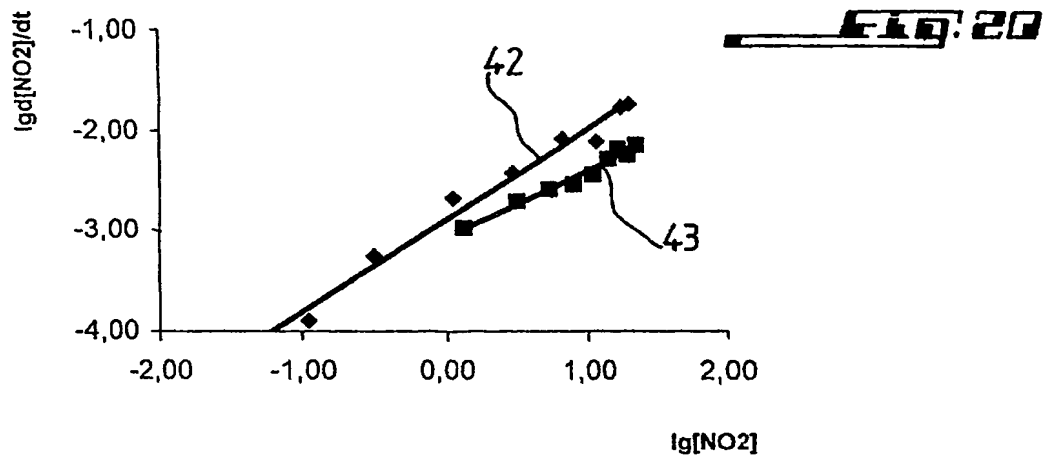
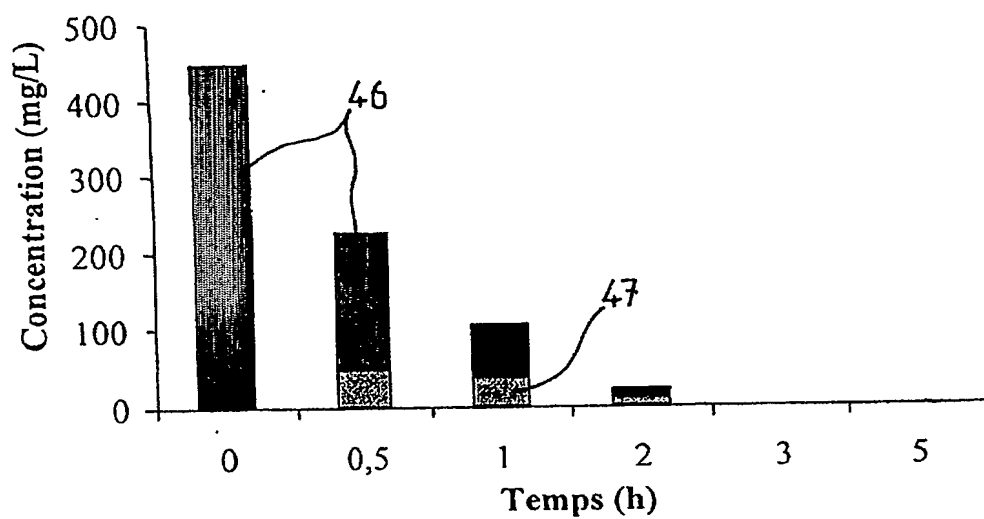
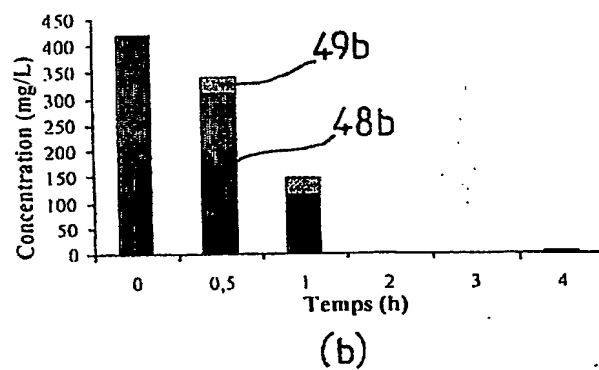
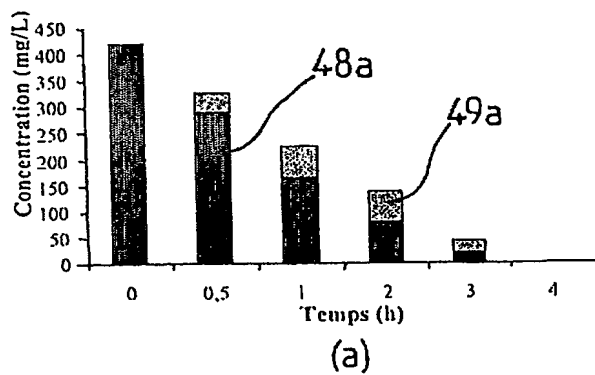
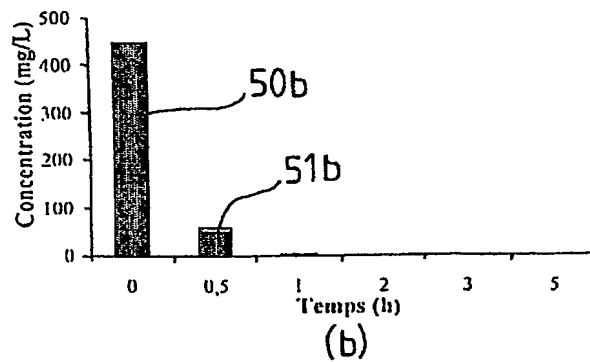
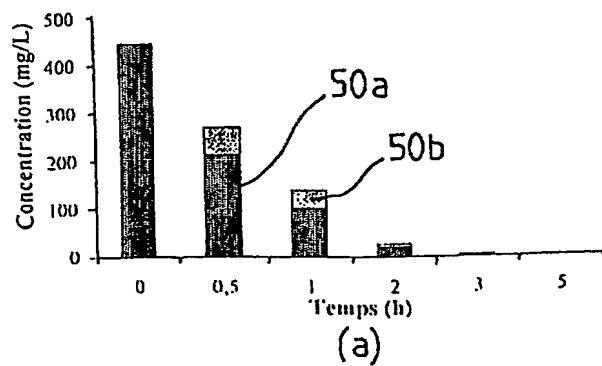
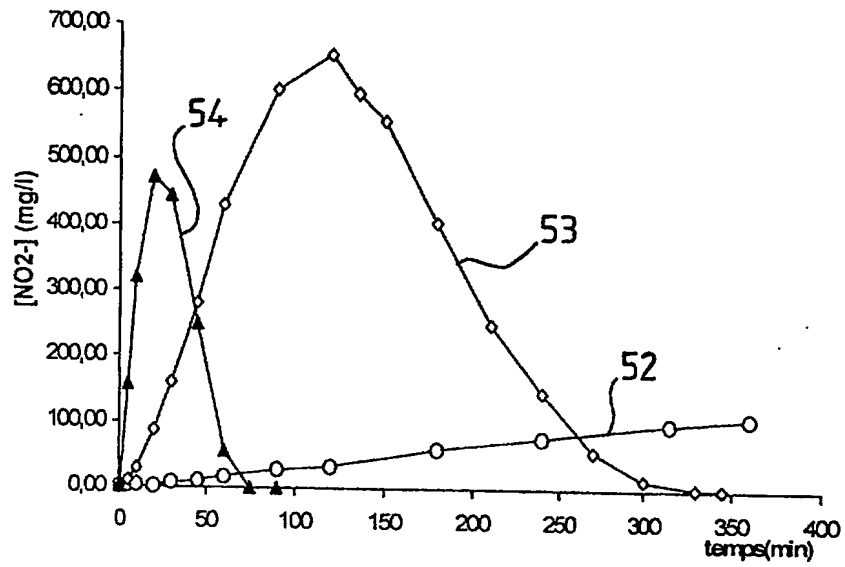
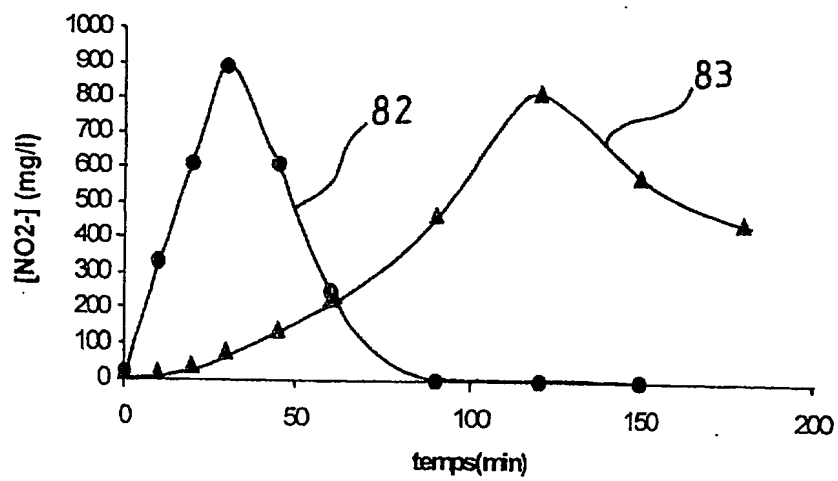


Fig. 23**Fig. 24****Fig. 25**

9/14

Fig. 26**Fig. 28**

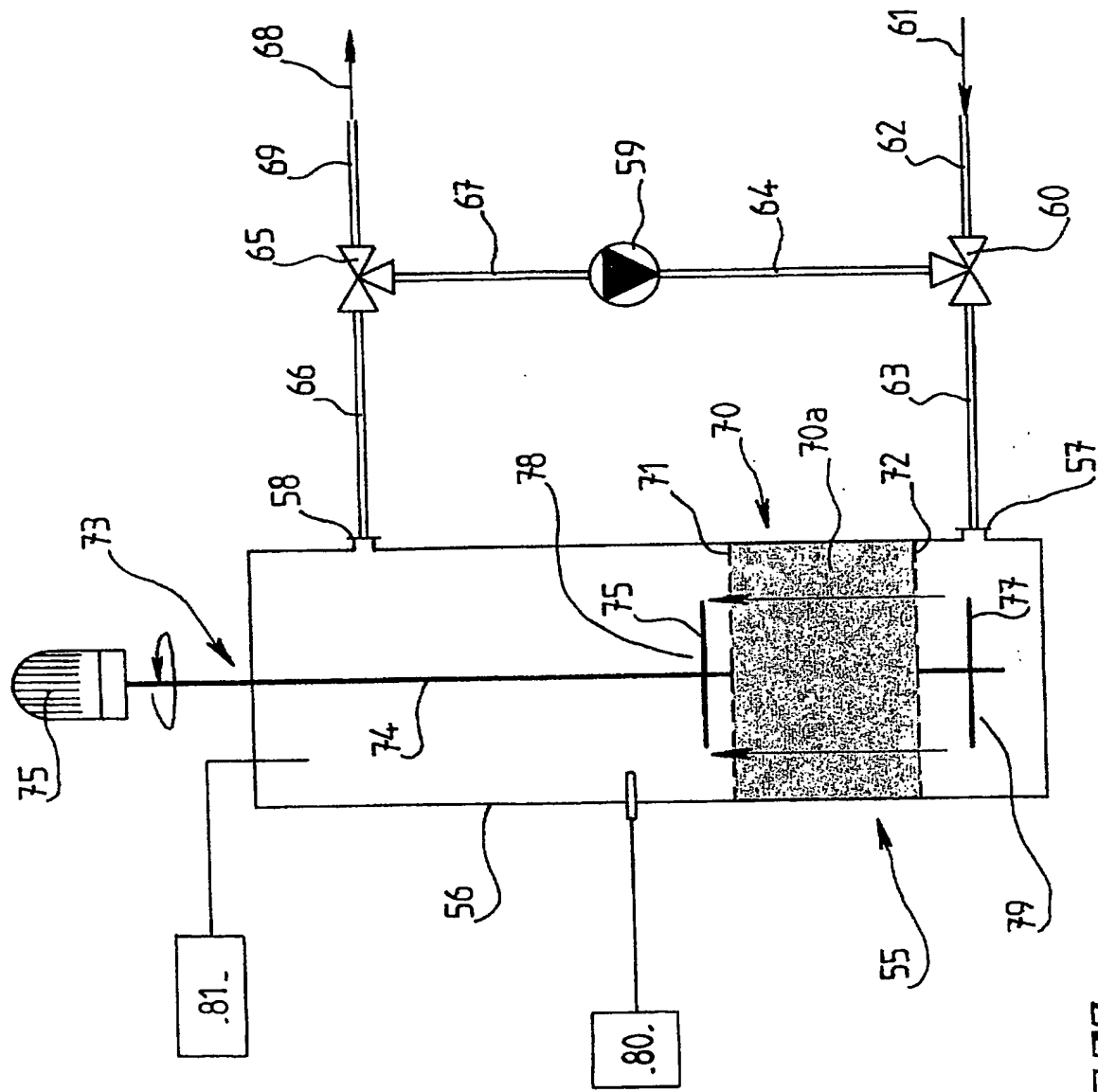


Fig. 27

Fig. 29

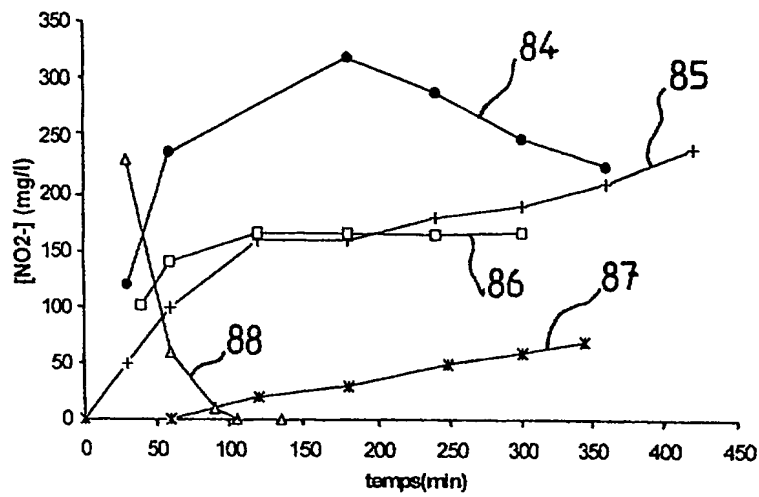
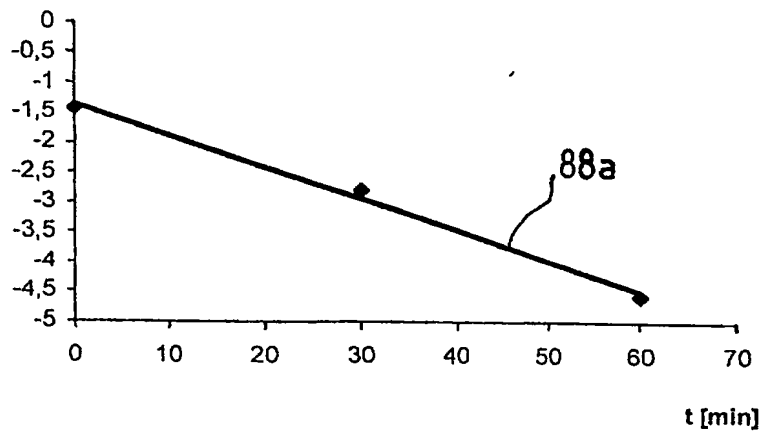


Fig. 30

$\ln C/C_0$



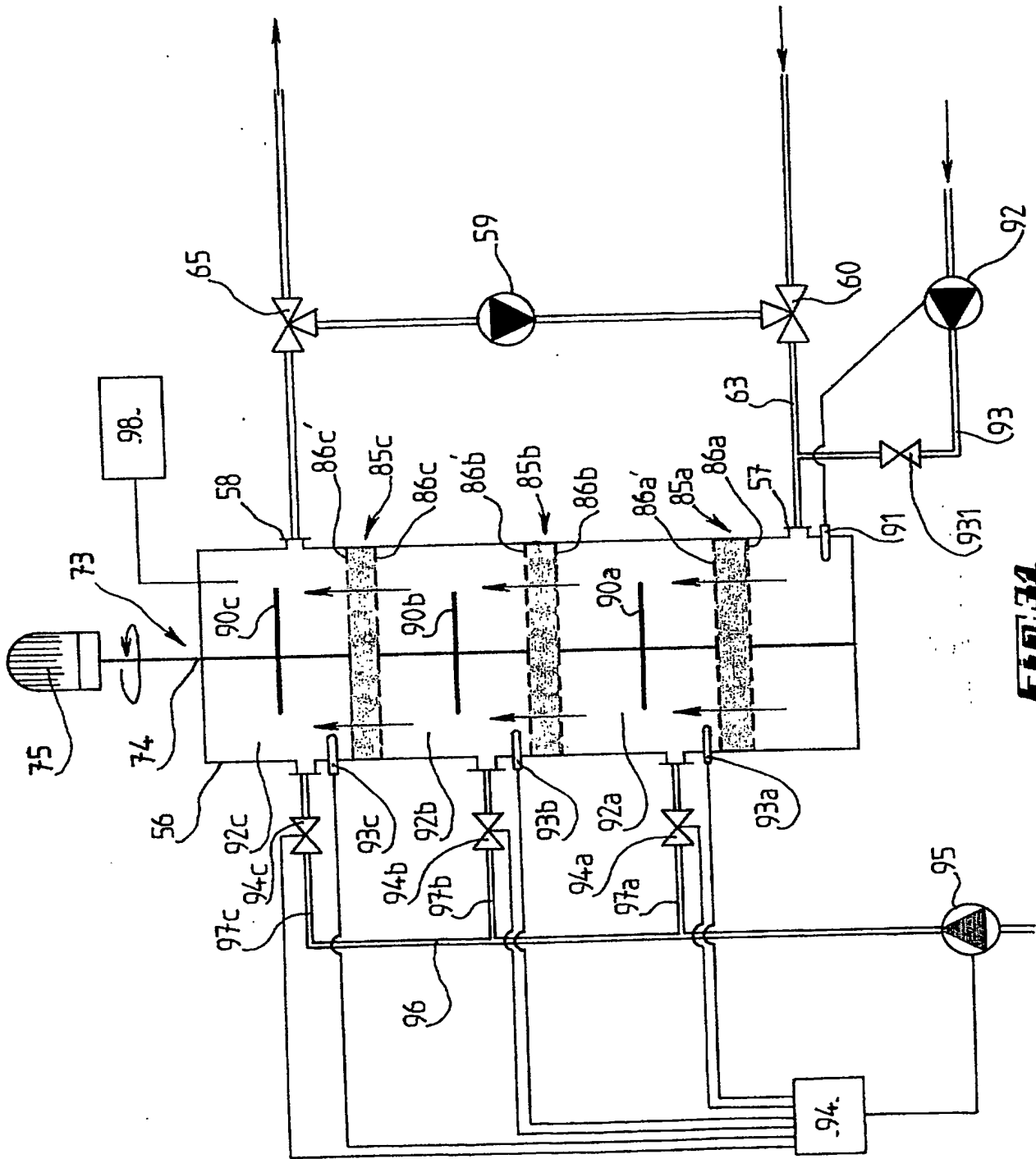
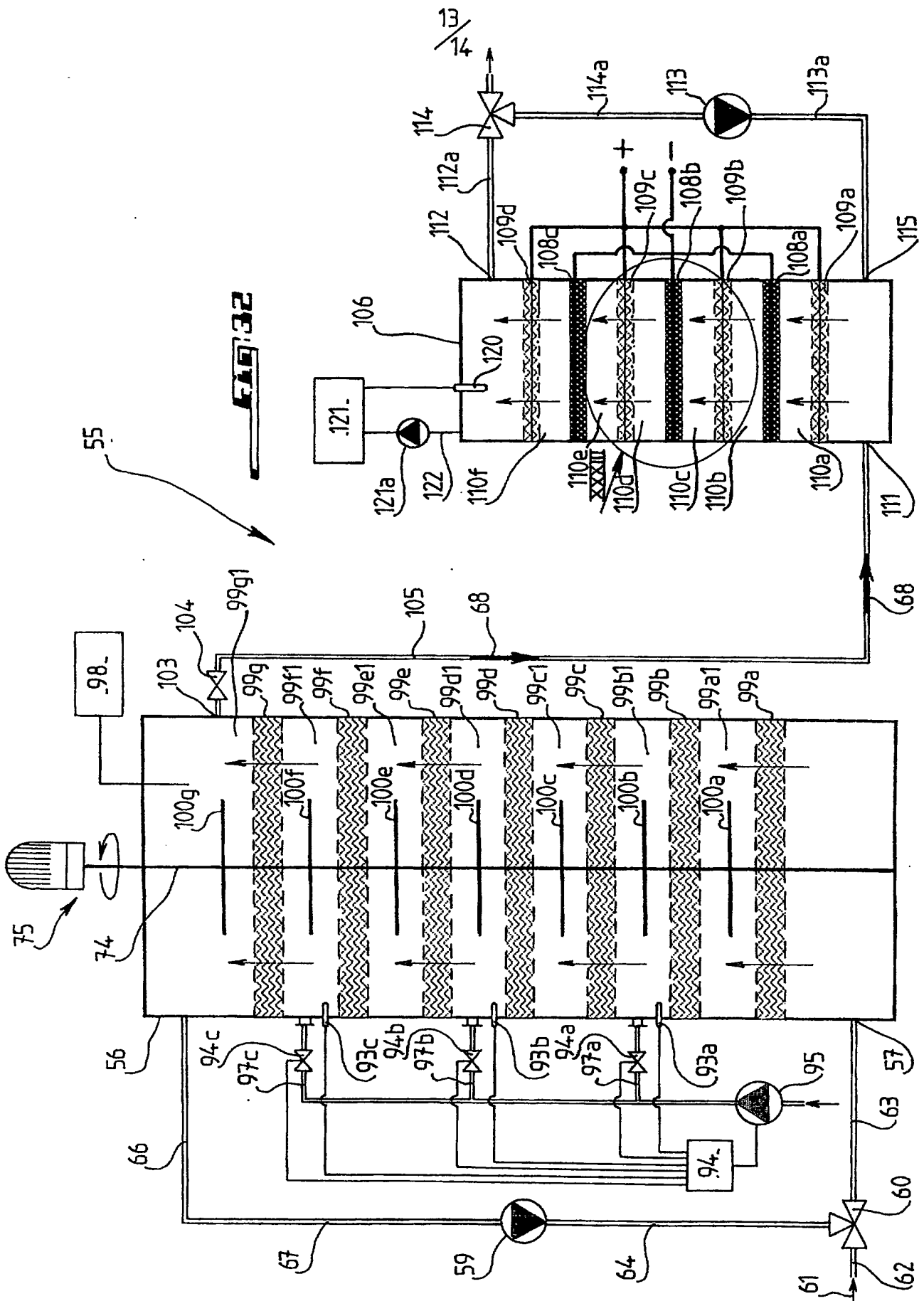


FIG. 31



14/14

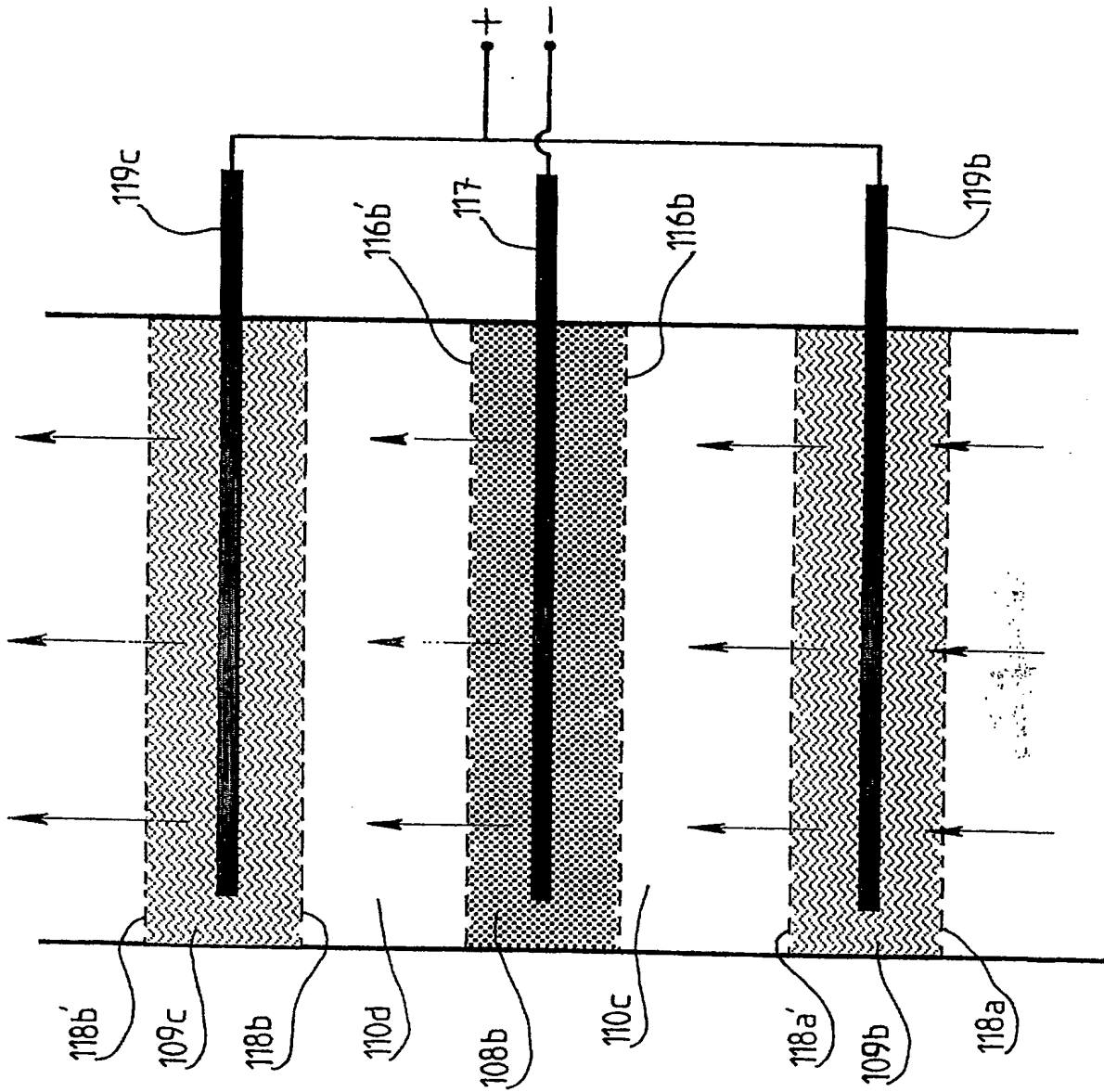


FIG. 33



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		51828	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0311789	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de traitement par voie chimique d'un milieu liquide chargé en nitrates, dispositif pour traiter un tel milieu liquide et applications.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : 1. SOCIETE COOPERATIVE AGRICOLE DES PERRINOTS 2. Monsieur Pierre MAGNES 3. Monsieur Michel REYNES			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		HADJIEV	
Prénoms		Dimitar	
Adresse	Rue	78, av. Général de Gaulle	
	Code postal et ville	56100	LORIENT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LIMOUSY	
Prénoms		Lionel	
Adresse	Rue	10, av. Pasteur	
	Code postal et ville	56700	HENNEBONT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LENDORMI	
Prénoms		Thomas	
Adresse	Rue	Lande de St Hilaire	
	Code postal et ville	56930	PLUMELIAU
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 8 octobre 2003 Michel THINAT N° 92-1038		 CABINET WEINSTEIN Conseils en Propriété Industrielle 56 A, rue du Faubourg Saint-Honoré 75008 PARIS	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.